



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



Fraunhofer
IWM

“Nueva bioresina ignífuga para el desarrollo de materiales celulares”

Autora: María Collado Pérez

Estudios: Ingeniería Industrial

Especialidad: Materiales

Director: Roland Weidisch
Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik
Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle (Alemania)

Ponente: Miguel Castro Corella
Dpto. Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
Escuela de Ingeniería y Arquitectura
c/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza (España)

Índice

1	Introducción	3
2	Preparación de muestras	6
2.1	Muestras para ensayos reológicos	6
2.2	Muestras para ensayos mecánicos	7
2.3	Muestras para ensayos de comportamiento al fuego	8
3	Ensayos experimentales	10
3.1	Ensayos reológicos	10
3.1.1	Tests de oscilación. Resina epoxi y endurecedor.	10
3.1.2	Tests de rotación. Resina epoxi.	16
3.1.3	Tests de oscilación. Resina epoxi, endurecedor y retardante de llama.	21
3.2	Ensayos mecánicos	25
3.2.1	Ensayos de tracción	26
3.2.2	Ensayos de flexión	32
3.3	Ensayos de comportamiento al fuego	34
4	Conclusiones	45
5	Bibliografía	48
6	Anexos	50
	I Materiales	50
	A. Resina epoxi y endurecedor	50
	B. Retardantes de llama	70
	II Fundamentos y modos de operación de los ensayos	92
	A. Ensayos reológicos	92
	A1. Fundamentos	92
	A2. Test de oscilación. Modo de operación	102
	A3. Test de rotación. Modo de operación	106
	B. Ensayos mecánicos	109
	B1. Test de tracción. Modo de operación	109
	B2. Test de flexión. Modo de operación	110
	C. Ensayos de comportamiento al fuego. Modo de operación	111
	III Recopilación de datos experimentales, gráficas e imágenes	112
	A. Gráficas. Ensayos reológicos	112
	B. Imágenes	124
	B1. Ensayos mecánicos. Especímenes	124
	B2. Ensayos de comportamiento al fuego	126

1 Introducción

El previsible agotamiento del petróleo ha generado un gran interés científico y económico por disminuir la dependencia de la industria con respecto al uso de productos de origen petroquímico que puedan sustituirse por derivados de recursos naturales renovables. Por tal razón, la modificación química de productos agrícolas ha tenido gran acogida, especialmente los aceites vegetales, cuyos altos volúmenes de producción satisfacen la demanda alimenticia y permiten su aplicación en otras industrias [1].

En concreto existe una creciente tendencia actual de investigación y uso de la resina epoxi obtenida a partir de recursos renovables, con el objeto de sustituir las actuales obtenidas a partir de recursos fósiles y no renovables [2]. Por ejemplo el aceite de linaza, es un recurso renovable a partir del cual modificado químicamente se produce la resina epoxi, cuyo fin es la obtención de biopolímeros y matrices de biomateriales compuestos.

A partir de los años sesenta, desde que la resina epoxi ha sido fabricada de manera industrial y por ello disponible en el mercado, se le ha atribuido diferentes aplicaciones industriales, gracias a sus excepcionales características, como su baja densidad y excelentes propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y químicas [3].

Debido a la gran variedad de epoxis y materiales reforzados mediante epoxi, esta resina se utiliza en numerosas aplicaciones. Comúnmente es usada como recubrimiento protector de superficies, piezas moldeadas, laminados, adhesivos, pinturas y materiales compuestos en general, especialmente en áreas de aplicación cuyas ventajas técnicas compense su mayor coste comparado con otros polímeros termoestables, por ejemplo en la industria electrónica, eléctrica y de transporte [4].

La mayor desventaja, tanto de las resinas epoxi como de los polímeros orgánicos, es su inflamabilidad. Por lo tanto, para cumplir con otros posibles requisitos, a través de este proyecto se le va a intentar dotar a dicha resina de propiedades ignífugas, manteniendo sus buenas propiedades físicas, y su naturaleza renovable. El concepto de sostenibilidad es también requisito imprescindible para el retardante de llama, implicando así un impacto inapreciable tanto para la salud humana como para el medio ambiente durante el ciclo de vida completo del material. Por esta razón los aditivos ignífugos que se deben usar tienen que estar libres de halógeno, como por ejemplo el hidróxido de aluminio, polifosfato de amonio y grafito expandible. Estos materiales en su uso común como retardantes de llama, destacan por su efectividad, su carácter no agresivo con el medio ambiente y su precio asequible.

El trabajo realizado en este proyecto fin de carrera forma parte de una línea de trabajo sobre bioespumas que se está desarrollando en el Instituto Fraunhofer en el departamento “Green composites” bajo la dirección del Ingeniero Roland Weidisch para la obtención de una espuma ignífuga de interés en aplicaciones en el campo del aislamiento térmico.

Los materiales poliméricos celulares destacan por su amplio rango de aplicaciones, entre las que se pueden destacar su uso como materiales aislantes (en edificios, frigoríficos, congeladores, radiadores, calentadores, vehículos de transporte de mercancía fría, etc.), paquetería, y mobiliario (relleno de muebles) [5].

El Instituto Fraunhofer especializado en Mecánica de Materiales es un centro de investigación localizado en Halle (Alemania) [6]. Este instituto se centra en la investigación del procesamiento de polímeros, materiales biológicos y macromoleculares, microelectrónica y silicio para aplicaciones fotovoltaicas, con un fuerte carácter aplicado. Respecto al procesamiento de polímeros, se encargan de desarrollar el proceso completo del desarrollo del producto, desde el diseño del material a la creación de los prototipos de prueba. Concretamente se dedican a los polímeros termoplásticos, compuestos poliméricos y elastómeros.

Debido a la aceptación de mi iniciativa por colaborar en el departamento “Green composites” y a la concesión de la beca “Erasmus prácticas” he podido desarrollar este proyecto fin de carrera desde Febrero de 2012 hasta Julio de 2012 en dicho instituto de investigación.

Ya existen empresas que ofrecen espumas poliméricas obtenidas a partir de recursos renovables, por ejemplo de la marca ICYNENE [7], la marca STANDARNDINSULATING CO. [8] o la marca BUILD [9], pero son deficientes en cuanto a retardar la inflamabilidad. Esta es la mejora que se pretende abordar en este proyecto fin de carrera y que por lo tanto podría aportar una mejora en el mercado de las bioespumas aislantes.

Por lo tanto en este proyecto se pretende llegar a seleccionar una combinación adecuada de una resina epoxi y aditivos como materia prima para la obtención de una espuma o material celular competitivo en el mercado. Esta selección consistirá en alcanzar una combinación de los materiales con las propiedades adecuadas para su procesamiento y con las propiedades mecánicas y físicas finales adecuadas para las aplicaciones deseadas, principalmente como material aislante térmico.

Básicamente para el desarrollo de este proyecto fin de carrera se ha realizado una labor de búsqueda de información acerca de las resinas epoxi y los aditivos, la fabricación de las muestras y su caracterización mediante ensayos reológicos, mecánicos y de comportamiento al fuego. Por ello, la memoria consta de las siguientes partes además de esta introducción:

Una descripción de la preparación de las muestras se expone en el capítulo 2. El núcleo del proyecto, recopilado en el capítulo 3, muestra los resultados relevantes fruto del tratamiento de los datos obtenidos de cada una de las técnicas, y además se discuten los resultados obtenidos. A continuación se presentan las conclusiones en el capítulo 4, quedando como último apartado la bibliografía. También se incluyen unos anexos cuyos apartados tratan sobre los materiales utilizados para la fabricación de la bioresina, los fundamentos y modos de operación de los ensayos realizados y para finalizar la recopilación de todos los datos experimentales, gráficas e imágenes que reflejan todos los ensayos realizados y de los cuales se extraen los resultados relevantes.

2 Preparación de muestras

Los componentes utilizados para la obtención del biopolímero son el sistema de la resina epoxi y los aditivos ignífugos.

El sistema de la resina epoxi, llamado Dracowol HA y perteneciente a la marca “Dracosa AG Wolfen” [10], consiste en la propia resina epoxi obtenida a partir de aceite de linaza (componente A) y el endurecedor basado en anhídridos orgánicos (componente B).

Los componentes ignífugos se designan en general como el componente C. En particular se han utilizado hidróxido de aluminio (ATH), polifosfato de amonio (APP) y grafito expandible (EG) [11,12]. El porcentaje en masa añadido para las mezclas con ATH y APP fue de hasta un 50% y con EG hasta un 20%, de acuerdo con los valores recomendados en la literatura [13].

Las abreviaturas se usan de aquí en adelante, y las cifras que siguen a las abreviaturas designan el porcentaje en masa del componente C. La descripción detallada de los materiales se encuentra en la sección correspondiente a Anexos I.

2.1 Muestras para ensayos reológicos

Las cantidades de los diferentes componentes usados para la preparación de las muestras para los ensayos reológicos se muestran en la tabla 2.1.

Retardante de llama	Composición (% en masa del componente C)	Masa A [g]	Masa B [g]	Masa C [g]
Ninguno	A+B+C (0%)	1,60	1,00	0,00
ATH	A+B+C (10%)	1,60	1,00	0,29
	A+B+C (30%)	1,60	1,00	1,11
	A+B+C (50%)	1,60	1,00	2,60
APP	A+B+C (10%)	1,60	1,00	0,29
	A+B+C (30%)	1,60	1,00	1,11
	A+B+C (50%)	1,60	1,00	2,60
EG	A+B+C (10%)	1,60	1,00	0,29
	A+B+C (20%)	1,60	1,00	0,65

Tabla 2.1 Composición y masas utilizadas para las muestras de los ensayos reológicos.

La preparación de las muestras se ha realizado de la siguiente manera. En un pequeño recipiente de plástico se han mezclado adecuadamente todos los componentes, siendo el primero el componente A y a continuación el C. La mezcla se ha realizado de forma manual mediante una espátula durante 10 s.

Posteriormente se ha añadido el componente B, y de igual manera se han mezclado todos los componentes manualmente mediante la misma espátula durante otros 10 s.

Inmediatamente la muestra se ha colocado sobre el plato inferior del reómetro, para el inicio del ensayo reológico correspondiente.

2.2 Muestras para ensayos mecánicos

Las masas de los componentes usados para la preparación de las muestras para los ensayos mecánicos se recopilan en la tabla 2.2 (ensayos de tracción) y en la tabla 2.3 (ensayos de flexión).

Retardante de llama	Composición (% en masa del componente C)	Masa A [g]	Masa B [g]	Masa C [g]
Ninguno	A+B+C (0%)	108,33	41,67	0,00
ATH	A+B+C (10%)	97,50	37,50	15,00
	A+B+C (30%)	75,83	29,17	45,00
	A+B+C (50%)	54,17	20,83	75,00
APP	A+B+C (10%)	97,50	37,50	15,00
	A+B+C (30%)	75,83	29,17	45,00
	A+B+C (50%)	54,17	20,83	75,00
EG	A+B+C (10%)	97,50	37,50	15,00
	A+B+C (20%)	86,67	33,33	30,00

Tabla 2.2. Composición y masas utilizadas para las muestras de los ensayos de tracción.

Retardante de llama	Composición (% en masa del componente C)	Masa A [g]	Masa B [g]	Masa C [g]
Ninguno	A+B+C (0%)	108,33	41,67	0,00
ATH	A+B+C (20%)	86,67	33,33	30,00
	A+B+C (30%)	75,83	29,17	45,00
	A+B+C (40%)	65,00	25,00	60,00
	A+B+C (50%)	54,17	20,83	75,00
APP	A+B+C (20%)	86,67	33,33	30,00
	A+B+C (30%)	75,83	29,17	45,00
	A+B+C (40%)	65,00	25,00	60,00
	A+B+C (50%)	54,17	20,83	75,00
EG	A+B+C (10%)	97,50	37,50	15,00
	A+B+C (20%)	86,67	33,33	30,00

Tabla 2.3 Composición y masas utilizadas para las muestras de los ensayos de flexión.

Las dimensiones de las muestras para los ensayos de tracción y flexión son 150x10x4 mm, con una longitud ensayada de 100 mm, y 90x10x4 mm, respectivamente.

Como primer paso para la fabricación de los especímenes de los ensayos de tracción se ha precalentado un horno a 100°C. Para un mezclado adecuado de los componentes se ha utilizado un recipiente de plástico resistente térmicamente, siendo el componente A y a continuación el C los primeros en pesarse e incorporarse en dicho recipiente. Una vez dentro del mismo, se ha procedido a su mezcla mediante un agitador a 300 rev/min durante 10 min y a temperatura ambiente. Posteriormente se ha añadido el componente B, y se han mezclado todos los componentes mediante el mismo agitador sobre una placa calefactora ya caliente (a 40°C) hasta que la mezcla ha alcanzado una temperatura de 40°C (durante 10-14 minutos). Dicha temperatura se ha medido mediante un termómetro introducido en el borde del recipiente para no interferir en el proceso de mezclado. Cuando la mezcla ha alcanzado dicha temperatura (recomendada por el fabricante del sistema de la resina epoxi), se ha vertido la mezcla en un molde (con la forma de 6 especímenes), y se ha introducido en el horno a 100°C durante 30 min. Como último paso se ha sacado el molde del horno y se ha dejado enfriar para poder quitar fácilmente los especímenes del mismo. Se ha escrito una designación sobre cada espécimen para diferenciar cada uno de ellos.

Las muestras para los ensayos de flexión se han cortado mediante una sierra de las láminas fabricadas para los ensayos de comportamiento al fuego, que a continuación se describen.

2.3 Muestras para ensayos de comportamiento al fuego

En la tabla 2.4 se muestran las cantidades de los componentes usados para la preparación de las muestras para los ensayos de comportamiento al fuego.

Retardante de llama	Composición (% en masa del componente C)	Masa A [g]	Masa B [g]	Masa C [g]
Ninguno	A+B+C (0%)	216,66	83,34	0,00
ATH	A+B+C (20%)	173,34	66,66	60,00
	A+B+C (30%)	151,66	58,34	90,00
	A+B+C (40%)	130,00	50,00	120,00
	A+B+C (50%)	108,34	41,66	150,00
APP	A+B+C (20%)	173,34	66,66	60,00
	A+B+C (30%)	151,66	58,34	90,00
	A+B+C (40%)	130,00	50,00	120,00
	A+B+C (50%)	108,34	41,66	150,00
EG	A+B+C (10%)	195,00	75,00	30,00
	A+B+C (20%)	173,34	66,66	60,00

Tabla 2.4 Composición y masas utilizadas para las muestras de los ensayos de comportamiento al fuego.

Para la preparación de los especímenes utilizados para los ensayos de comportamiento al fuego se ha precalentado el horno a 120°C. El mezclado adecuado de los componentes se ha realizado en un recipiente de plástico, siendo el componente A y a continuación el C los primeros en pesarse e incorporarse en dicho recipiente. Una vez cerrada la tapa se ha procedido a su mezcla introduciendo el recipiente en un agitador de alta velocidad a 3000 rev/min durante 60 s. Como siguiente paso se ha añadido el componente B, y se han mezclado todos los componentes mediante el mismo agitador y en las mismas condiciones (a 3000 rev/min durante 60 s). Inmediatamente, el material se ha vertido en un molde (con la forma de una lámina de dimensiones 240x180x4mm), el cual se ha introducido en el horno a 120°C. Una vez transcurridos 60 min se ha sacado el molde del horno y se ha dejado enfriar para poder así desmoldear con facilidad. Finalmente se han cortado mediante una sierra dos láminas de dimensiones 190x90x4 mm de la lámina original.

Además se ha escrito también una designación sobre cada lámina para distinguir cada una de ellas.

3 Ensayos experimentales

3.1 Ensayos reológicos

La caracterización reológica permite determinar el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad dinámica (μ). Para ello se ha utilizado el reómetro HAAKE MARS (sistema reométrico modular avanzado de la empresa Thermo Electron Corporation).

Los tests oscilatorios fueron llevados a cabo según la norma “D 4473-03, Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Cure Behavior” y los test de rotación según la norma europea “EN ISO 3219:1993. Polymers/resins in the liquid state, or as emulsions or dispersions. Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate”.

Tanto los fundamentos reológicos como el modo de operación de los ensayos se especifican en el apartado Anexos II.

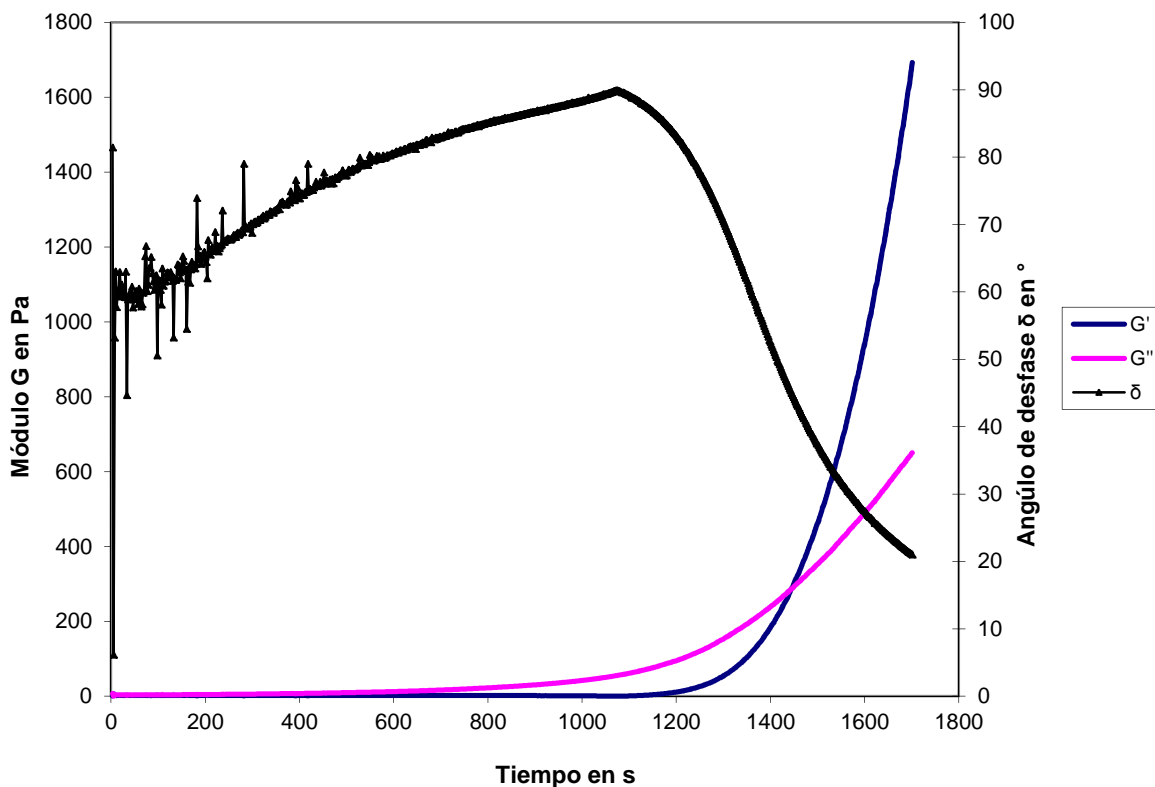
3.1.1 Test de oscilación. Mezclas de resina epoxi y endurecedor.

El tiempo de gelificación de las mezclas de resina y endurecedor, y su dependencia con la temperatura, se ha determinado mediante tests de oscilación a diferentes temperaturas.

El conocimiento del tiempo de gelificación es importante para asegurar que la gelificación no ocurre antes de que comience el procesado de la espuma, cuya preparación (hasta conseguir la mezcla de resina y endurecedor) dura entre 10-15 minutos a 40°C antes de vertelo en el molde. Por ello un tiempo de gelificación apropiado debe ser superior a este tiempo de preparación.

Esta caracterización se ha realizado mediante el reómetro señalado usando la configuración de platos paralelos. El diámetro de cada plato y el espacio entre ellos han sido de 20.0 mm y 0.50 mm respectivamente. El esfuerzo cortante y la temperatura de ensayo se mantuvieron constantes, por lo que los test se realizaron en condiciones isotérmicas. La medición se realizó en un rango de temperaturas de 23-80°C, con una frecuencia angular de 1,5 Hz y un esfuerzo cortante elegido de $\tau_A=200$ Pa, valor situado dentro del rango viscoelástico. Estas condiciones son adecuadas para no perturbar la reticulación y por lo tanto para no alterar la cinética de reacción.

La figura 3.1.1.A muestra los dos componentes del módulo complejo G, junto con el ángulo de desfase δ , correspondiente a uno de los tests llevados a cabo a 60°C, como un ejemplo de los datos experimentales. Las gráficas de todos los ensayos están recopiladas en el anexo III.



Gráfica 3.1.1.A Dependencia del ángulo de desfase δ , el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de las mezclas de resina y endurecedor durante el proceso de curado a 60°C.

El llamado factor de pérdida $\tan\delta$ se define como el cociente entre la energía perdida y la energía de deformación almacenada, es decir, el cociente entre el módulo de pérdida G'' y el módulo de almacenamiento G' .

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'}$$

Inicialmente, en el estado líquido las propiedades viscosas predominan y se disipa más energía que se almacena. Esto significa que $\tan\delta > 1$, ya que $G'' > G'$. A esta fase le sigue un incremento en ambos módulos, aunque el módulo de almacenamiento, que es menor en magnitud que el módulo de pérdida, crece más rápidamente que el módulo de pérdida. Cuando el factor de pérdida es $\tan\delta = 1$ (esto es, $\delta = 45^\circ$ y $G' = G''$), se considera que el material se encuentra en el punto de gelificación. En el estado

sólido, es decir, a partir del punto de gelificación, las propiedades elásticas predominan y se almacena más energía que se disipa. Esto significa que $\tan\delta < 1$, ya que $G' > G''$.

Los tiempos de gelificación correspondientes a los diferentes ensayos realizados a 60°C, 70°C y 80°C se muestran en las tablas 3.1.1 (A, B, C) junto con los valores medios para cada temperatura.

Test 60°C	Tiempo de gelificación [s]	Valor medio [s]	Desviación [s]
1	1626	1500,00	90,30
2	1455		
3	1419		

Tabla 3.1.1.A Tiempos de gelificación de la mezcla de resina y endurecedor a 60°C.

Test 70°C	Tiempo de gelificación [s]	Valor medio [s]	Desviación [s]
1	801,5	813,00	41,51
2	868,6		
3	768,9		

Tabla 3.1.1.B Tiempos de gelificación de la mezcla de resina y endurecedor a 70°C.

Test 80°C	Tiempo de gelificación [s]	Valor medio [s]	Desviación [s]
1	613,9	503,97	85,70
2	493,2		
3	404,8		

Tabla 3.1.1.C Tiempos de gelificación de la mezcla de resina y endurecedor a 80°C.

Los tiempos de gelificación obtenidos han sido de 25,0 minutos a 60°C, de 13,6 minutos a 70°C y de 8,4 minutos a 80°C.

Como era esperado, el tiempo de gelificación disminuye con la temperatura, puesto que cuanto mayor es la temperatura de la muestra, más favorecida es la reacción entre los grupos funcionales. Es decir, los prepolímeros crecen y se ramifican más rápido y por ello las cadenas se condensan más rápido y el peso molecular aumenta, como consecuencia directa la gelificación comienza y antes se alcanza el punto de gelificación.

La desviación del punto de gelificación a 60°C representa el 6,02%, a 70°C es el 5,11% y a 80°C es el 17,00%. La desviación a la mayor temperatura (80°C) se debe al tiempo de espera mientras la muestra se coloca entre los platos y el inicio del test, ya que a esta temperatura los grupos funcionales reaccionan bastante rápido, y como consecuencia aumenta la probabilidad de que el grado de reticulación en el que

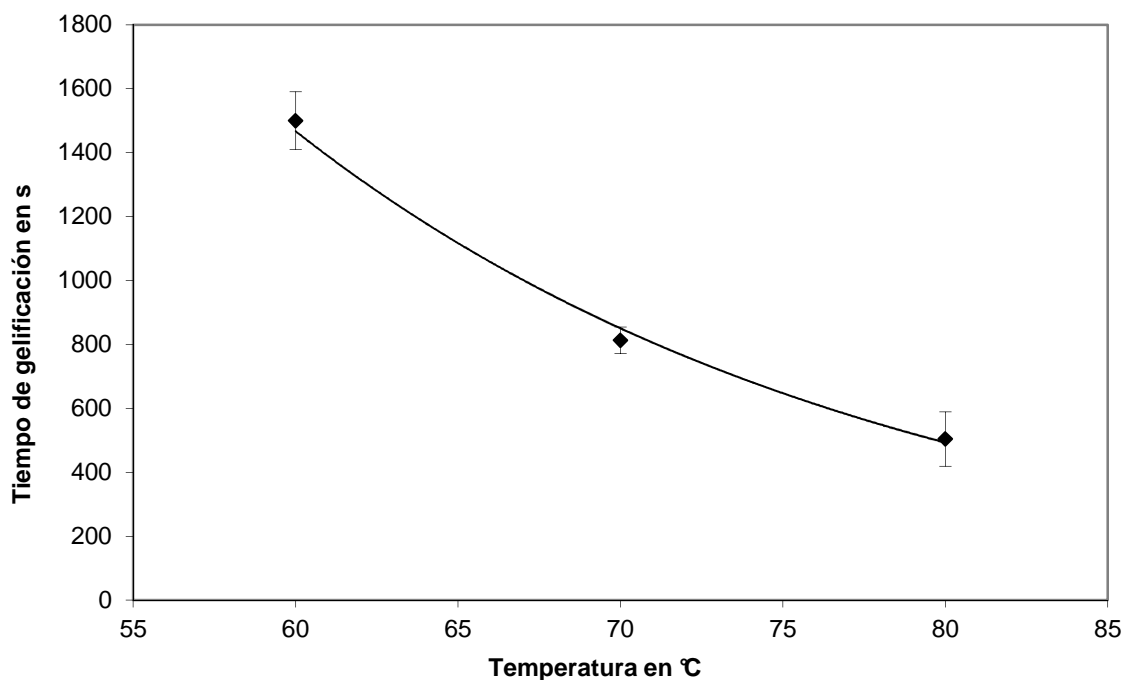
se encuentra la resina en el momento inicial del test varíe de una muestra a otra, y por lo tanto también durante el resto del ensayo.

Nuestros tiempos de gelificación son comparables a los obtenidos por [14] para el sistema epoxi DGEBA/XDA mediante un análisis reométrico usando condiciones similares durante los ensayos (geometría plato-plato, frecuencia de 1Hz, pero mayor momento de fuerza), con valores de 38,2 minutos a 60°C, 20,4 minutos a 70°C y 11,6 minutos de 80°C. La diferencia se debe fundamentalmente a que se trata de un tipo diferente de muestra, tanto de resina como de endurecedor, y a las condiciones experimentales.

Los resultados obtenidos también son comparables a los realizados por [15] para el sistema epoxi GMA/diamina mediante un análisis reométrico usando condiciones similares durante el test (geometría plato-plato de 25 mm, frecuencia de 1 Hz, condiciones de deformación preestablecidas), cuyos tiempos de gelificación fueron 10,5 minutos a 60°C, 4,5 minutos a 70°C y 1,9 minutos a 80°C. También sus valores inferiores se deben a la diferencia en las condiciones preestablecidas y al uso de otro tipo de muestra.

Al comparar el tiempo de preparación de la espuma (10-15 min) con el tiempo de gelificación (25 min) obtenido a 60°C se comprueba que la gelificación no ocurrirá durante dicho periodo de preparación, puesto que el tiempo de gelificación a una temperatura de 40°C (temperatura recomendada por el fabricante de mezclado de la resina y el endurecedor) será mayor que a 60°C. Lo que significa que la gelificación no será un problema que podría dificultar la obtención de la espuma y empeorar su calidad.

A partir de estos datos, se puede analizar la dependencia del tiempo de gelificación con la temperatura. Se puede observar que la temperatura tiene una influencia relevante en los tiempos de gelificación, ya que para una variación de 20°C, el tiempo se reduce en una tercera parte (gráfica 3.1.1.B).



Gráfica 3.1.1.B Tiempos de gelificación de la mezcla de resina y endurecedor a diferentes temperaturas.

Es común considerar la ecuación de Arrhenius para describir la dependencia del tiempo de gelificación con la temperatura [16, 17].

La ecuación de Arrhenius es,

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Siendo k la velocidad de reacción, T la temperatura en Kelvin, E_a la energía de activación en J/mol y R la constante universal de los gases ideales ($R=8,3143 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$). El factor preexponencial A es el valor que la velocidad de reacción tendría si todas las moléculas tuvieran la suficiente energía para reaccionar.

El inverso del tiempo de gelificación puede considerarse como la velocidad de reacción k [18, 19].

Si se cumple la dependencia de Arrhenius, podría usarse esta ecuación para determinar el tiempo de gelificación a otras temperaturas dentro del rango experimental de temperaturas.

Es importante conocer la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, puesto que así se pueden ajustar los tiempos de procesado según la temperatura del mismo, y controlar la calidad en la fabricación de la espuma.

La dependencia de los tiempos de gelificación obtenidos con la temperatura se ajusta al comportamiento que describe la ecuación de Arrhenius, al menos dentro del rango de temperaturas considerado, como muestra la gráfica 3.1.1.C. En esta gráfica se representa el logaritmo de la velocidad de reacción ($\ln k$)

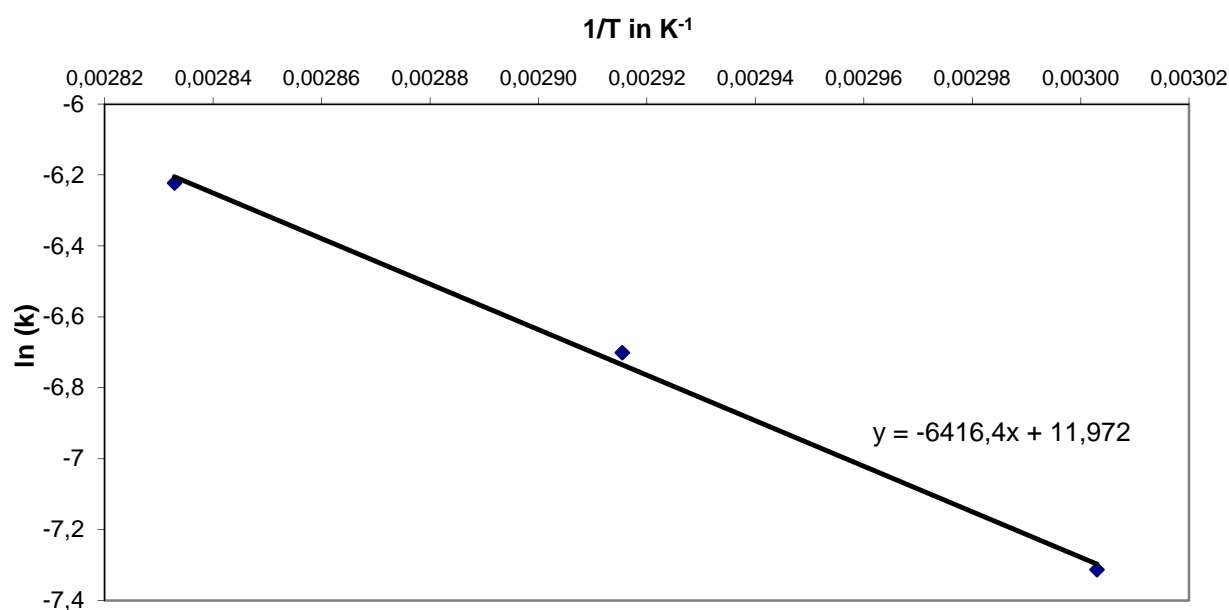
frente al valor recíproco de la temperatura ($1/T$), siendo la representación lineal de la ecuación de la siguiente manera:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Los datos experimentales para este tipo de representación se han recopilado en la tabla 3.1.1.D.

Temperatura [°C]	T=Temperatura [K]	X=1/T [K ⁻¹]	t=tiempo de gelificación [s]	k=1/t	ln(k)
60	333	0,003003	1500,00	0,000666	-7,3132
70	343	0,002915	813,00	0,001230	-6,7007
80	353	0,002832	503,97	0,001984	-6,2225

Tabla 3.1.1.D Datos experimentales del análisis de la dependencia del tiempo de gelificación con la temperatura.



Gráfica 3.1.1.C Ajuste de la velocidad de reacción definida como $1/t_{gel}$ a la ecuación de Arrhenius.

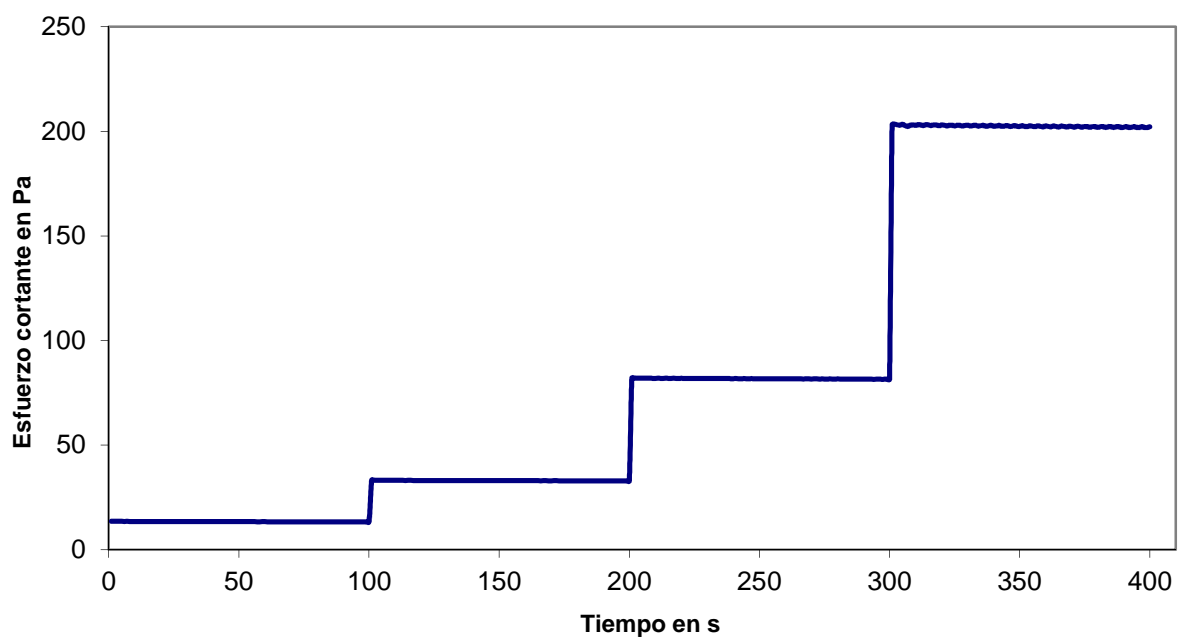
La ecuación del ajuste es $y = -6416,4x + 11,972$, y por lo tanto la energía de activación es 53,35 kJ/mol. Este valor está de acuerdo con los datos de la literatura sobre la polimerización de otras resinas epoxi. Como por ejemplo en el sistema epoxi TGDDM /anhídridos [20] la energía de activación de 58,7 kJ/mol y en el sistema epoxi ECO/BQH (basado en aceite de ricino) [21] con un valor de 49,0 KJ/mol. La diferencia de estos valores con el sistema epoxi estudiado es básicamente la diferencia en los materiales estudiados.

3.1.2 Tests de rotación. Resina epoxi.

Se sometieron muestras de resina epoxi (sin curar) a tests de rotación para determinar su viscosidad a diferentes temperaturas con el objeto de conocer su comportamiento ante una variación en las condiciones de temperatura durante el procesado de la misma. Estos análisis han permitido analizar la dependencia de la viscosidad tanto con la temperatura como con la velocidad de deformación.

Esta caracterización se realizó mediante el sistema de medición plato-cono. El diámetro de cada plato y el espacio entre ellos fueron 35.0 mm and 0.50 mm respectivamente, y el ángulo del cono 1°. Los ensayos se realizaron bajo condiciones isotérmicas en un rango de temperaturas de 23-80°C, y una sucesión de velocidades de deformación definidas (16, 40, 100 and 250 s⁻¹). Para cada velocidad, el esfuerzo de cortante se ha medido durante 100 s. El modo de operación se presenta en detalle en Anexos II.

En la gráfica 3.1.2.A se muestra un ejemplo de la dependencia del esfuerzo cortante con el tiempo a una temperatura de 23°.

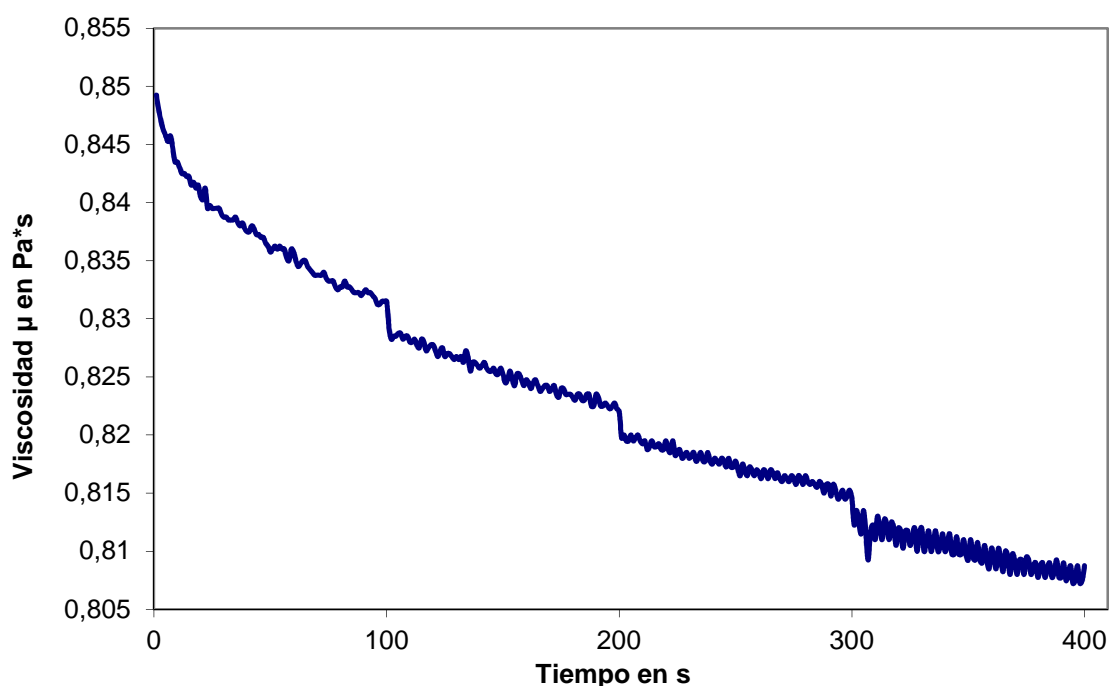


Gráfica 3.1.2.A Variación del esfuerzo cortante con el tiempo de la resina epoxi mantenida a cuatro velocidades de deformación (16, 40, 100 and 250 s⁻¹) a 23°C.

La viscosidad se calcula como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. La dependencia de la viscosidad con el tiempo de la resina a 23°C se representa en la gráfica 3.1.2.B.

Las gráficas de las viscosidades de todos los ensayos se muestran en Anexos III.

Durante todo el test se produce una suave disminución de la viscosidad con el tiempo (entorno al 5% de la viscosidad media). Esta variación pequeña puede deberse al cambio de velocidad de deformación, pero dada su magnitud se puede considerar que la viscosidad, al menos en este rango de velocidades de deformación y temperatura, es casi independiente de la velocidad de deformación. También se detectan pequeñas disminuciones de viscosidad en cada velocidad de deformación al disminuir ligeramente el esfuerzo requerido (variación tan pequeña que en la gráfica 3.1.2.A no se puede apreciar). Este efecto podría deberse al aumento (poco apreciable) de la temperatura interna de la resina debido a la fricción interna causada por la rotación del sistema de medición entre el plato y el cono.



Gráfica 3.1.2.B Dependencia de la viscosidad con el tiempo, calculada según los datos obtenidos del experimento de la gráfica 3.1.2.A.

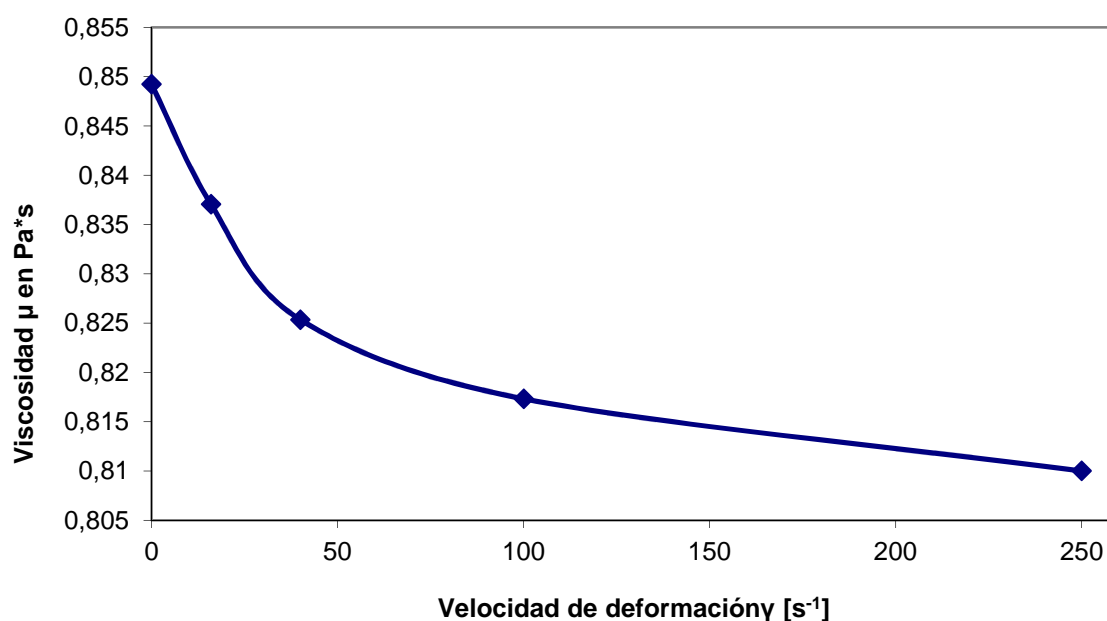
La viscosidad de la resina también ha sido determinada a temperaturas más elevadas usando el mismo procedimiento descrito anteriormente. En la tabla 3.1.2.A se muestran las viscosidades medias a 23°C, 40°C, 60°C and 80°C, junto con su desviación.

Temperatura [°C]	Viscosidad media μ [Pa · s]	Desviación [Pa · s]
23	0,8224	0,0121
40	0,3902	0,0024
60	0,1411	0,0020
80	0,0633	0,0009

Tabla 3.1.2.A Viscosidad media de la resina epoxi a diferentes temperaturas y su desviación.

Los valores obtenidos para la viscosidad son comparables con los determinados en la literatura. Así, las medidas de la viscosidad de la epoxi DGEBA [22] son 0,300 Pa · s a 38°C, 0,080 Pa · s a 50°C, y 0,030 Pa · s a 65°C. Las diferencias se deben a que se trata de otra resina epoxi.

Los resultados indican una fuerte dependencia de la resina con la temperatura, como se muestra en la gráfica 3.1.1C, la cual se espera para resinas epoxi. Esta dependencia es importante ya que la temperatura debe ser seleccionada para obtener la viscosidad apropiada que permita un correcto proceso de fabricación.



Gráfica 3.1.2 C Relación de la viscosidad de la resina epoxi con la velocidad de deformación.

De nuevo una ecuación de tipo Arrhenius puede ser considerada para describir la dependencia de la viscosidad con la temperatura [23]. En este caso la ecuación es de la siguiente manera:

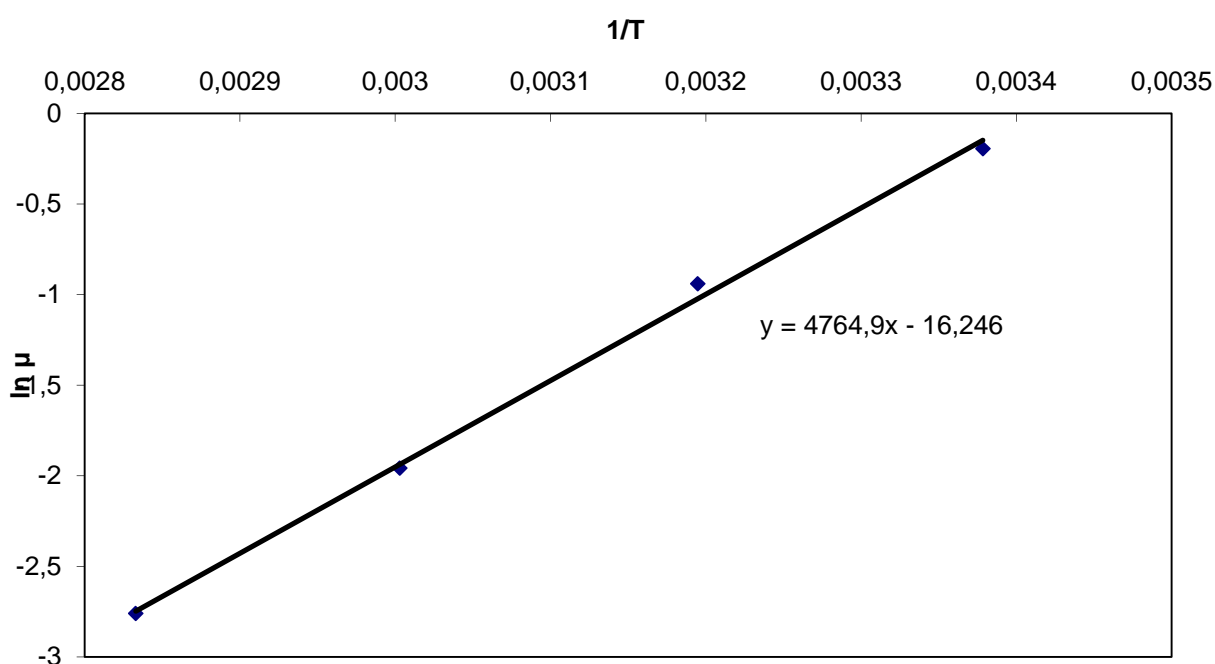
$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Y en su forma lineal usada para ajustarla a los datos experimentales (mostrados en la tabla 3.1.2.B):

$$\ln \mu = \ln \mu_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Temperatura [°C]	T=Temperatura [K]	1/T	ln μ
23	296	0,00337	-0,19548
40	313	0,00319	-0,94112
60	333	0,00300	-1,95799
80	353	0,00283	-2,76019

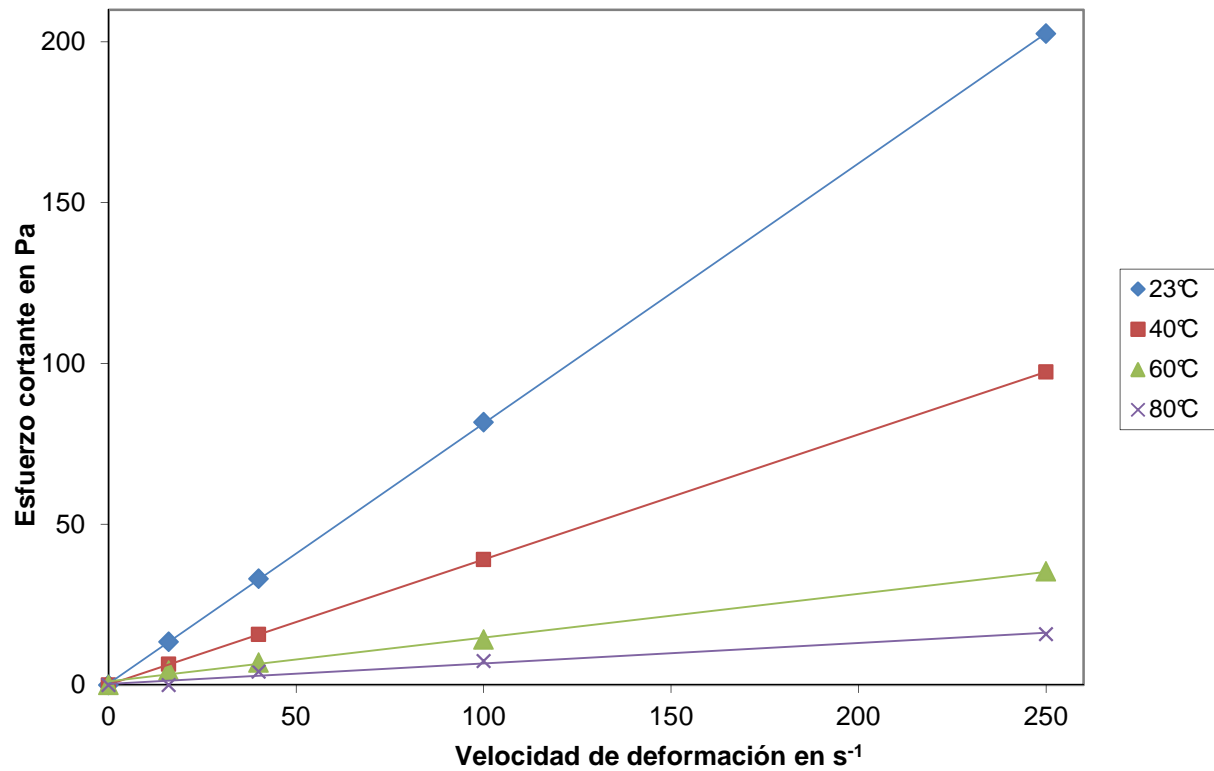
Tabla 3.1.2.B Datos experimentales del análisis de la dependencia de la viscosidad con la temperatura.



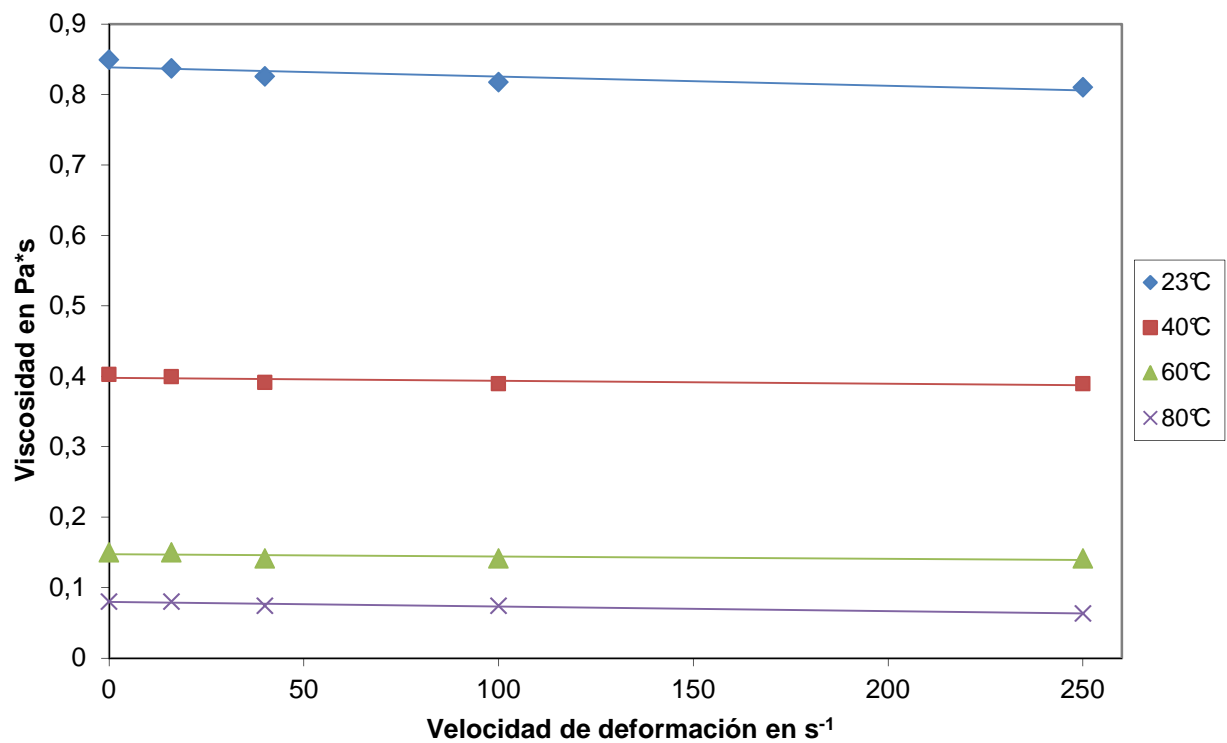
Gráfica 3.1.2.D Ajuste de la viscosidad a la ecuación de Arrhenius.

Los datos experimentales se ajustan adecuadamente a un comportamiento descrito mediante la ecuación de Arrhenius, como se puede observar en la gráfica 3.1.2.D. De este ajuste lineal se extrae que la energía de activación es 39,62 kJ/mol. Este valor se puede comparar con la literatura, por ejemplo en la referencia [22] la energía de activación obtenida para la resina epoxi DGEBA es 74,15 kJ/mol. Su valor superior se debe al uso de otro tipo de resina epoxi.

Finalmente se puede considerar que la resina epoxi posee un comportamiento newtoniano para el rango de velocidades de deformación considerados, ya que la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación es lineal (gráfica 3.1.2.E), y por lo tanto la viscosidad es constante, solo dependiente de las condiciones de presión y temperatura (gráfica 3.1.2.F) [24]. Se puede encontrar una aclaración más detallada en Anexos II.



Gráfica 3.1.2.E Relación del esfuerzo cortante con la velocidad de deformación a diferentes temperaturas.



Gráfica 3.1.2.F Viscosidad de la resina en función de la velocidad de deformación a diferentes temperaturas.

3.1.3 Tests de oscilación. Resina epoxi, endurecedor y aditivo retardante de llama.

Para determinar el efecto de los retardantes de llama en los tiempos de gelificación se han realizado tests de oscilación a las muestras compuestas por resina, endurecedor y aditivo retardante, pretendiendo así realizar una comparación entre las distintas mezclas.

Dado que se pretende realizar la comparativa entre las distintas mezclas, se han llevado a cabo ensayos solo a una temperatura. Previamente los puntos de gelificación para la mezcla de resina y endurecedor fueron determinados a 23°C, 60°C, 70°C and 80°C, por lo que es útil elegir una de las temperaturas ya usadas en los anteriores tests. El tiempo de gelificación a 23°C fue rechazado debido a que es demasiado largo, y a 80°C debido a que la desviación del valor medio es elevada. La desviación a 60°C y 70°C son similares, pero ya que la velocidad de reacción a 60°C es menor, reduciéndose así las posibilidades de obtener una desviación de la media significativa, se ha elegido realizar los ensayos a la temperatura de 60°C.

Estos tests de oscilación también permiten determinar la viscosidad. No se han realizado ensayos de rotación para estimar la viscosidad (como se hizo para la mezcla de epoxi), debido a que el curado causa que los resultados no sean fiables.

La viscosidad se obtiene de los tests oscilatorios de la misma manera que para los de rotación, es decir, como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, datos que son medidos durante los tests de oscilación.

El método para determinar el tiempo de gelificación es el mismo que en la sección 3.1.1. Las tablas 3.1.3.A y 3.1.3.B muestran los tiempos de gelificación para las diferentes muestras.

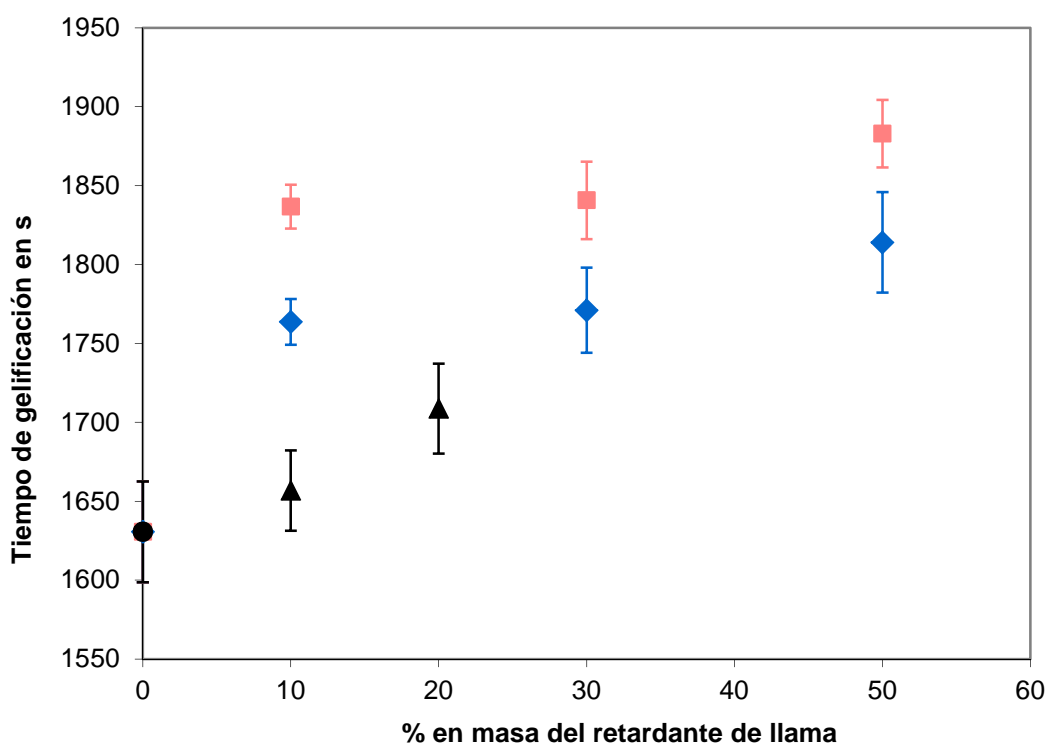
Los datos de los que proviene cada valor medio del tiempo de gelificación se reflejan en las gráficas recopiladas en el anexo III.

% en masa de retardante de llama	ATH		APP	
	Tiempo de gelificación medio [s]	Desviación [s]	Tiempo de gelificación medio [s]	Desviación [s]
0	1630,67	31,94	1630,67	31,94
10	1763,67	14,43	1836,67	13,89
30	1771,00	26,98	1840,67	24,51
50	1814,00	31,84	1883,00	21,42

Tabla 3.1.3.A Tiempos de gelificación de la mezcla resina, endurecedor y ATH/APP a 60°C.

% en masa de retardante de llama	EG	
	Tiempo de gelificación medio [s]	Desviación[s]
0	1630,67	31,94
10	1656,67	25,46
20	1708,67	28,55

Tabla 3.1.3.B Tiempos de gelificación de la mezcla resina, endurecedor y EG a 60°C.

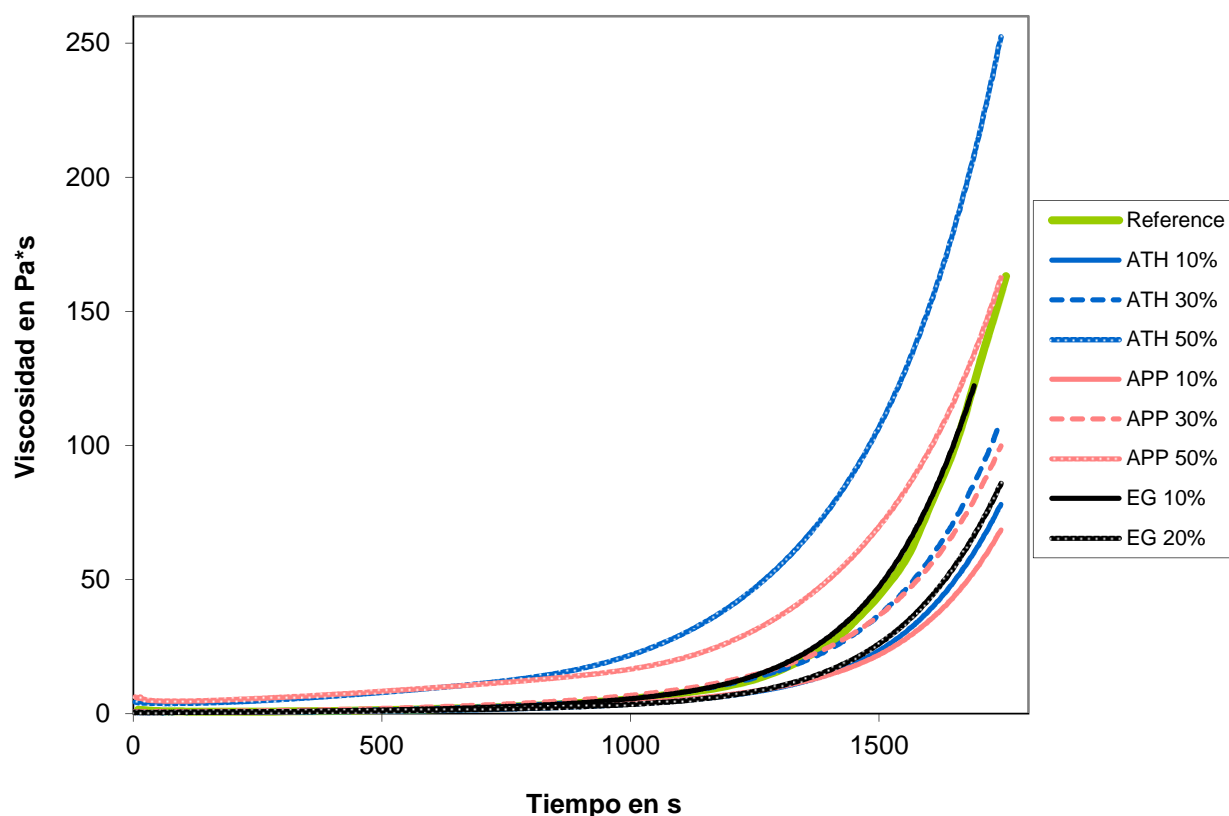


Grafica 3.1.3.A Relación del tiempo de gelificación de la mezcla resina, endurecedor y retardante de llama en relación con el contenido del aditivo retardante de llama a 60°C.

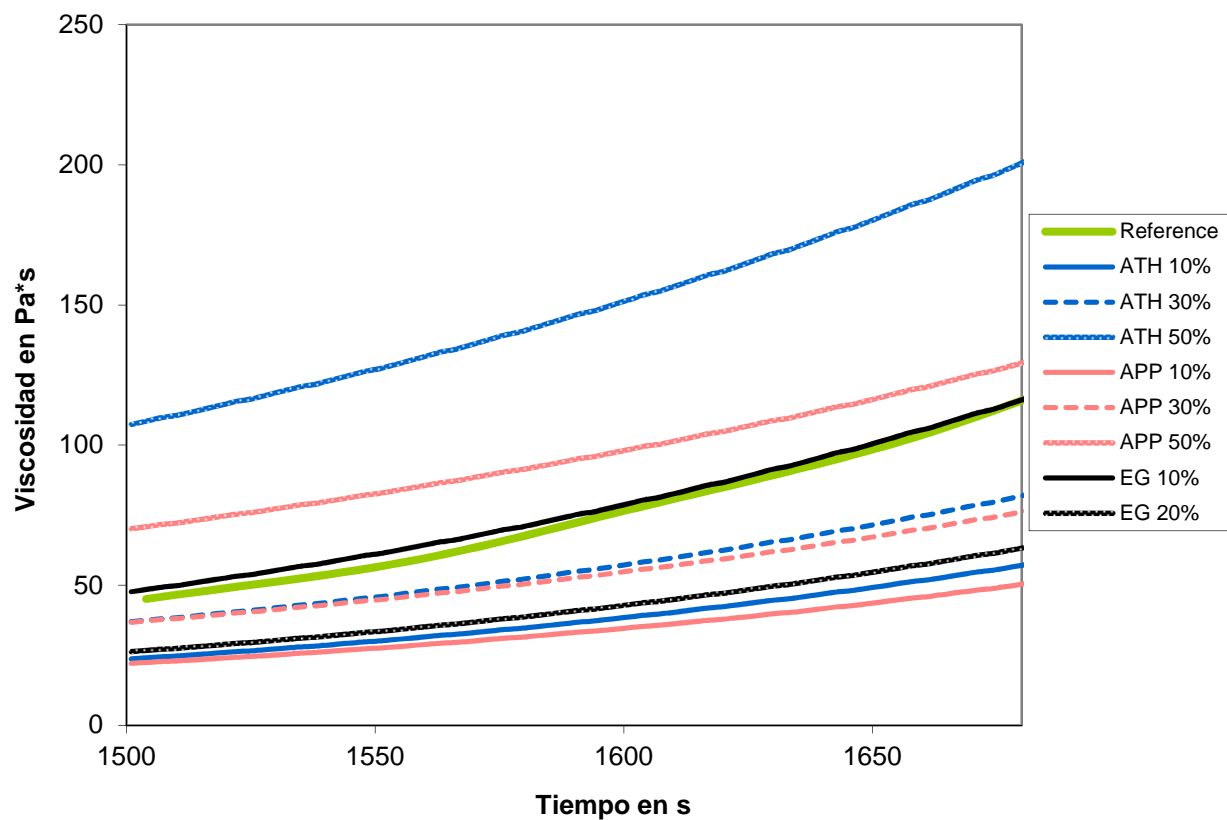
La variación del tiempo de gelificación en relación con el contenido del aditivo retardante de llama se representa en la gráfica 3.1.3.A. Claramente alcanza los valores más elevados para el aditivo APP y los más bajos para el aditivo EG, mientras que con el ATH se obtiene una posición intermedia. En general se busca un tiempo de gelificación lo más pequeño posible compatible con el procesado y de este modo un curado más rápido, puesto que así se requiere menos energía durante el uso del horno.

La viscosidad a la temperatura de 60°C en función del tiempo para las diferentes muestras se representa en las gráficas 2.1.3.B y 2.1.3.C. El conjunto de valores de viscosidad de cada muestra se obtiene como la media de tres ensayos. Estos datos quedan reflejados en las gráficas contenidas en Anexos III.

Como era esperado, la viscosidad aumenta con el tiempo debido al proceso de curado. Los valores más altos de viscosidad se han obtenido para las mezclas correspondientes a ATH 50%, APP 50%, y en orden decreciente EG 10%, ATH 30%, APP30%, EG 20%, ATH 10% y APP 10%. Básicamente, la mezcla más apropiada es la que posea la menor viscosidad, ya que valores altos de viscosidad dificultan el procesamiento del polímero.



Gráfica 3.1.3.B Viscosidad de la mezcla resina, endurecedor y retardante de llama a 60°C.



Gráfica 3.1.3.C Viscosidad de la mezcla resina, endurecedor y retardante de llama a 60°C.

3.2 Ensayos mecánicos

Para caracterizar las mezclas (ya curadas) desde un punto de vista mecánico se han realizado dos tipos de ensayos mecánicos correspondientes al ensayo de tracción y de flexión bajo temperatura.

Los especímenes de los ensayos mecánicos se muestran en la figura 3.2, situándose en la parte superior los utilizados para el ensayo de tracción y los de la parte inferior para el de flexión. Todas las figuras de los especímenes se muestran en Anexos III.



Figura 3.2 Especímenes para los ensayos mecánicos: resina, endurecedor y APP.

Los modos de operación de los ensayos mecánicos se encuentran en Anexos II.

3.2.1 Ensayos de tracción.

Los ensayos de tracción se han realizado de acuerdo con la norma "Plastics. Determination of tensile properties", que establece el procedimiento para caracterizar el comportamiento del material bajo fuerzas estáticas uniaxiales.

El test de tracción consiste en estirar la muestra al aplicar un esfuerzo de tracción variable para mantener una velocidad constante de elongación hasta que fracture. Esta velocidad de elongación es 10 mm/min.

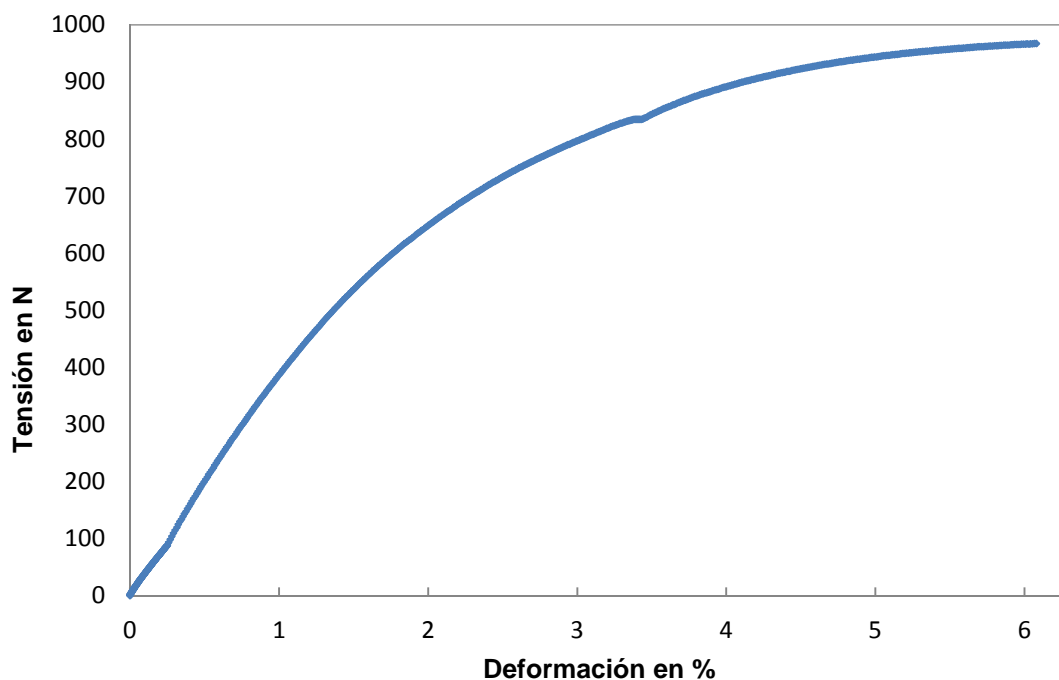
Los resultados que pueden obtenerse de este tipo de ensayo son el módulo de elasticidad, la deformación a la fractura, y la tensión de fractura. Para cada muestra con diferente composición se realizan ensayos en 5 especímenes y se calcula el valor medio de sus respectivos resultados.

El módulo de elasticidad, expresado en MPa, es definido como el ratio del esfuerzo de tracción uniaxial y la deformación uniaxial. Es calculado como el cociente entre una diferencia de esfuerzos y una diferencia de deformaciones que existe en dos momentos concretos (de acuerdo con la norma), el primer momento es cuando el espécimen alcanza una deformación de 0,05% y el segundo cuando alcanza una deformación de 0,25%.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

El comportamiento de todos los sistemas coincide en que la tensión de rotura también es la tensión máxima.

Un ejemplo de la curva tensión-deformación correspondiente a la referencia se muestra en la gráfica 3.2.1.A.



Gráfica 3.2.1.A Curva tensión-deformación de un espécimen (referencia).

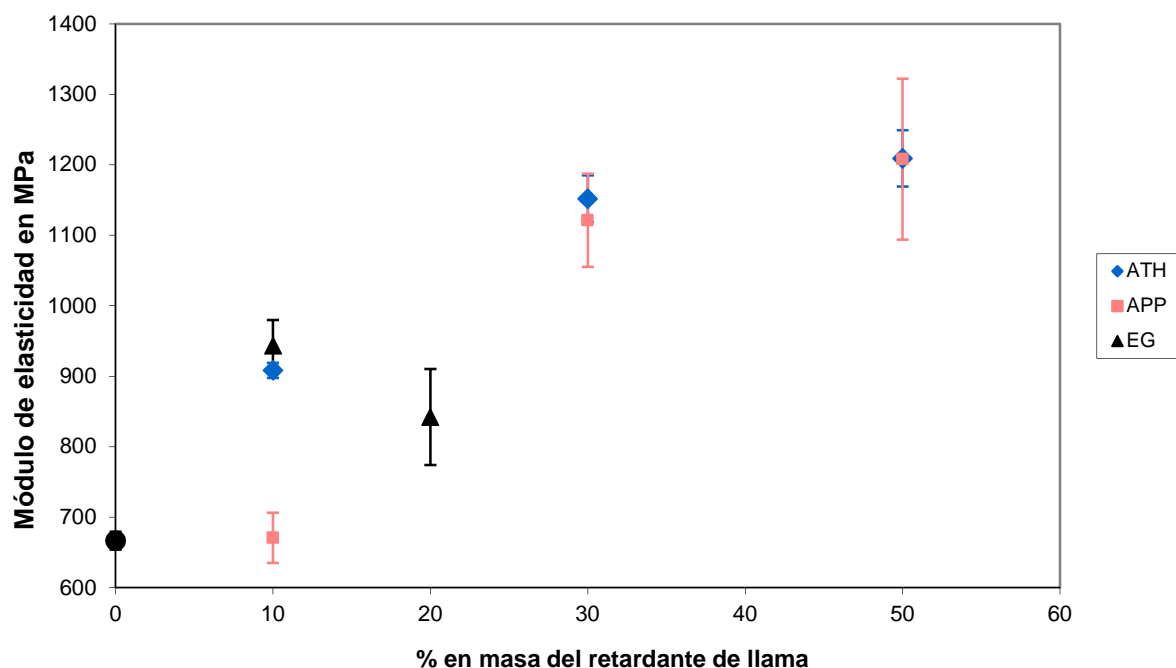
Los valores de los módulos de elasticidad (valores medios y desviación) se muestran en las tablas 3.2.1.A1 y 3.2.1.A2 y se representan en la gráfica 3.2.1.B en función del contenido en masa del retardante de llama.

Módulo de elasticidad				
Porcentaje de retardante de llama [%]	ATH		APP	
	Valor medio [MPa]	Desviación [MPa]	Valor medio [MPa]	Desviación [MPa]
0	667	12	667	12
10	908	11	671	36
30	1152	33	1121	66
50	1209	40	1208	114

Tabla 3.2.1.A1 Módulo de elasticidad de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y ATH/APP.

Módulo de elasticidad		
EG		
Porcentaje de retardante de llama [%]	Valor medio [MPa]	Desviación [MPa]
0	667	12
10	943	37
20	842	68

Tabla 3.2.1.A2 Módulo de elasticidad de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y EG.



Gráfica 3.2.1.B Dependencia del modulo de elasticidad de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y aditivo ignífugo en función del contenido de aditivo ignífugo.

Los resultados indican que el módulo de elasticidad aumenta conforme el contenido del retardante de llama aumenta, es decir, el aditivo incrementa la rigidez del material. Se puede observar que se alcanzan los valores más altos para los casos ATH y APP con el 50% del contenido.

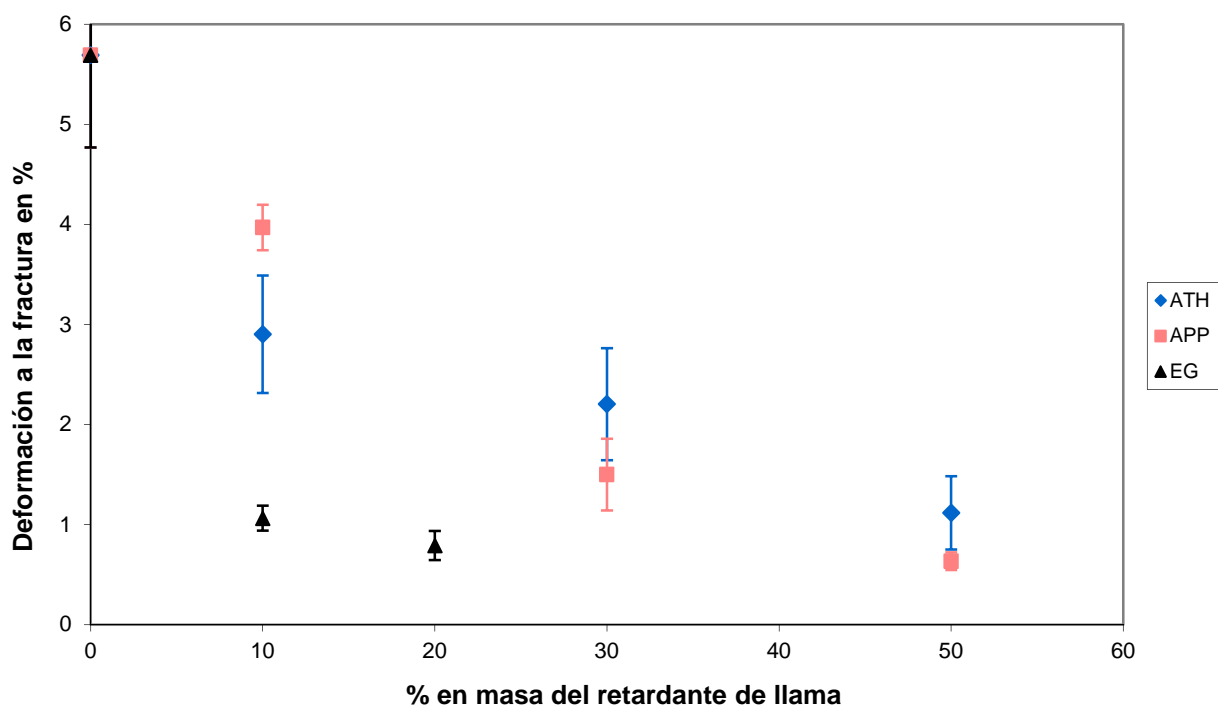
Las deformaciones a la fractura para todos los especímenes se recopilan en las tablas 3.2.1.B1 y 3.2.1.B2, y su evolución según el contenido del retardante de llama se representa en la gráfica 3.2.1.C.

Deformación a la fractura				
Porcentaje de retardante de llama [%]	ATH		APP	
	Valor medio [%]	Desviación [%]	Valor medio [%]	Desviación [%]
0	5,69	0,93	5,69	0,93
10	2,90	0,59	3,97	0,23
30	2,20	0,56	1,50	0,36
50	1,12	0,37	0,64	0,09

Tabla 3.2.1.B1 Deformación a la fractura de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y ATH/APP.

Deformación a la fractura		
EG		
Porcentaje de retardante de llama [%]	Valor medio [%]	Desviación [%]
0	5,69	0,93
10	1,06	0,13
20	0,79	0,15

Tabla 3.2.1.B2 Deformación a la fractura de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y EG.



Gráfica 3.2.1.C Dependencia de la deformación a la fractura de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y aditivo ignífugo en función del contenido de aditivo ignífugo.

Los resultados muestran claramente que la presencia del retardante de llama reduce la deformación a la fractura con una marcada diferencia para los especímenes con el componente EG en cuanto a su baja capacidad de deformación, en comparación con los especímenes que contienen los otros dos retardantes ATH y APP.

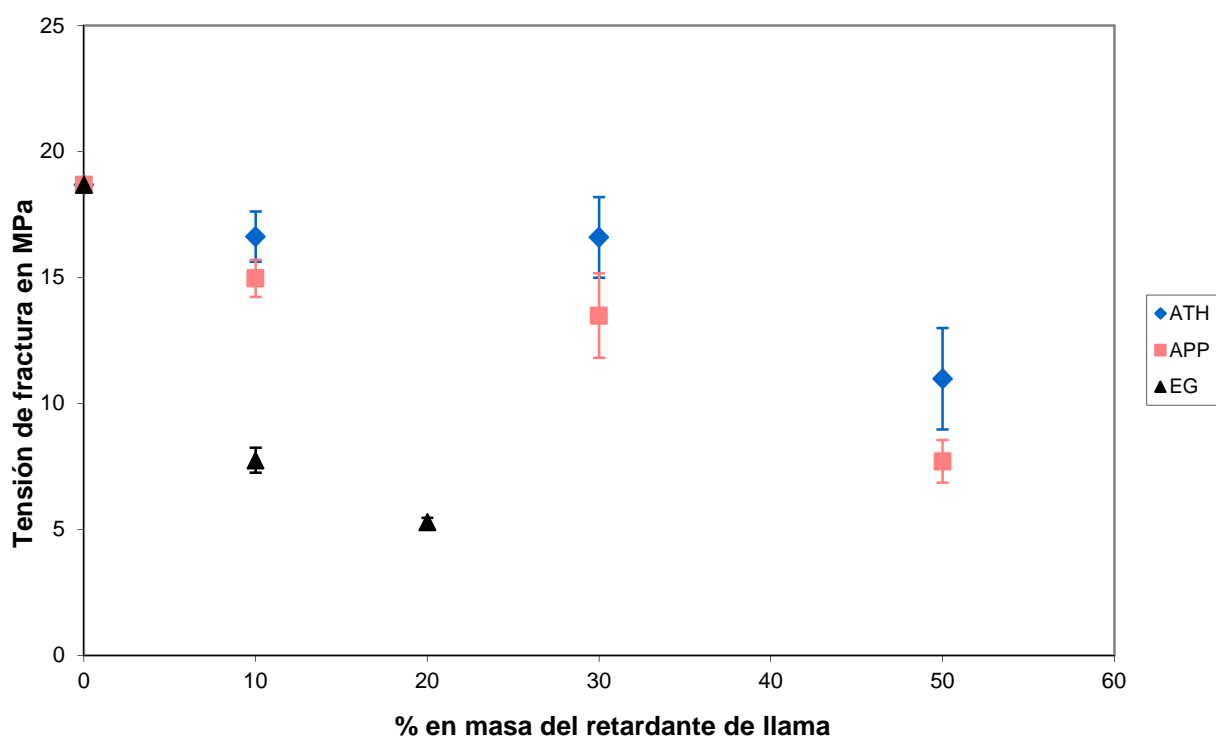
Finalmente la tensión de fractura se recopila en las tablas 3.2.1.C1 y 3.2.1.C2. La gráfica 3.2.1.D muestra la evolución de este parámetro mecánico en función del contenido del retardante de llama.

Tensión de fractura				
Porcentaje del retardante de llama [%]	ATH		APP	
	Valor medio [MPa]	Desviación [MPa]	Valor medio [MPa]	Desviación [MPa]
0	18,69	0,23	18,69	0,23
10	16,62	1,00	14,97	0,74
30	16,59	1,61	13,49	1,67
50	10,98	2,01	7,71	0,84

Tabla 3.2.1.C1 Tensión de fractura de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y ATH/APP.

Tensión de fractura		
EG		
Porcentaje del retardante de llama [%]	Valor medio [MPa]	Desviación [MPa]
0	18,69	0,23
10	7,74	0,49
20	5,29	0,17

Tabla 3.2.1.C2 Tensión de fractura de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y EG.



Gráfica 3.2.1.D Dependencia de la tensión de fractura de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y aditivo ignífugo en función del contenido de aditivo ignífugo.

La presencia del retardante de llama produce una disminución de la tensión de fractura, lo que supone un empeoramiento de las características mecánicas, en cualquier caso comportándose mejor para los especímenes que contienen ATH y APP.

Estos resultados indican que cuanto más contenido en aditivo ignífugo, más frágil es el material. Sin embargo, si el material sufre un esfuerzo menor que la tensión de rotura (permaneciendo en el régimen elástico), la adición del componente ignífugo mejora las propiedades mecánicas del material, ya que cuanto más cantidad del mismo, más rígido es el material. Esto se expresa mediante el módulo de elasticidad.

Respecto a la deformación (en este mismo régimen elástico), el material sufrirá una menor elongación en relación con el aumento del aditivo ignífugo. Otra buena característica que provoca la adición de este componente, puesto que implica una estabilidad dimensional muy deseable.

3.2.2 Ensayos de flexión

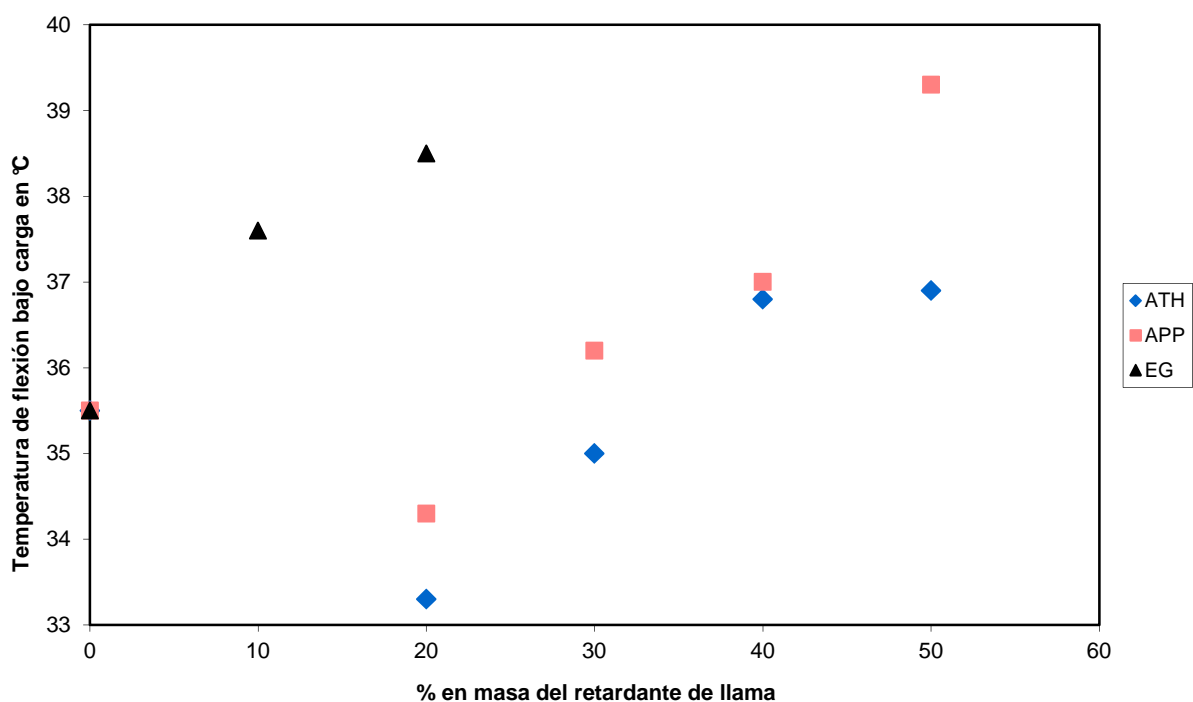
Los especímenes de resina epoxi, endurecedor y retardante de llama se han sometido a ensayos de flexión por tres puntos (3 point-bending test) según la norma “EN ISO 75-2. Plastics. Determination of temperature of deflection under load” para determinar la temperatura de flexión bajo carga.

Este test consiste en el doblado de los especímenes con forma de barra, bajo unas condiciones específicas de esfuerzo y sumergidos en un baño de aceite caliente a una velocidad de calentamiento de 120°C/h hasta que alcanza una flecha específica (entorno 0,32mm). La flecha depende específicamente de la medida de anchura exacta de la pieza.

Las flechas y las temperaturas de flexión bajo carga se muestran en la tabla 3.2.2 para cada caso. La variación de la temperatura de flexión bajo carga en función del contenido de retardante de llama se representa en la gráfica 3.2.2.

Muestras	Anchura [mm]	Flecha [mm]	Temperatura de flexión bajo carga [°C]
Referencia	4,16	0,324	35,5
ATH20	4,19	0,321	33,3
ATH30	4,14	0,326	35,0
ATH40	4,10	0,33	36,8
ATH50	4,21	0,319	36,9
APP20	4,25	0,325	34,3
APP30	4,20	0,320	36,0
APP40	4,18	0,322	37,0
APP50	4,09	0,331	39,3
EG10	4,14	0,326	37,6
EG20	4,18	0,322	38,5

Tabla 3.2.2 Anchura de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y aditivo ignífugo, y su correspondiente flecha y temperatura de flexión bajo carga.



Gráfica 3.2.2 Dependencia de la temperatura de flexión bajo carga de los especímenes compuestos por resina, endurecedor y aditivo ignífugo en función del contenido del aditivo ignífugo.

La temperatura de flexión bajo carga aumenta ligeramente con el aumento del contenido del componente ignífugo EG, mientras que para las muestras que contienen ATH y APP existe una disminución de la temperatura de flexión bajo carga en comparación con la referencia en aquellas que contienen el 20% del aditivo ignífugo, aunque para mayores porcentajes, se produce un incremento de la temperatura de flexión bajo carga.

Considerando esta medida como un indicador de la temperatura de servicio del material y que las variaciones de temperatura no son muy significativas, se puede afirmar que la presencia del retardante de llama no parece modificar apreciablemente la temperatura de servicio.

3.3 Ensayos de comportamiento al fuego.

Láminas de dimensiones de 190x90x4 mm compuestas por resina, endurecedor y retardante de llama se han sometido a ensayos de comportamiento al fuego según la norma “DIN 4102-1. Fire test to building material” para determinar el comportamiento del material en caso de incendio.

Los tests se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento llamado tipo B, basado en aplicar una llama en el canto inferior de la lámina durante 15 s, esperar otros 5 s más sin aplicar el soplete, y finalmente apagar la llama que pueda quedar todavía en la lámina. El test se considera positivo si la llama de la muestra no alcanza una línea dibujada sobre la lámina a una altura de 15 cm. Se muestran más detalles sobre el modo de operación en Anexos II.

En este apartado solo se muestran las imágenes más relevantes, aunque en el anexo III se muestran todas las figuras de los distintos momentos asociados al test de comportamiento frente al fuego de los distintos tipos de mezclas.

Se muestra un ejemplo del test de comportamiento al fuego aplicado sobre la referencia en las figuras 2.3.A1, 2.3.A2, 2.3.A3 y 2.3.A4.

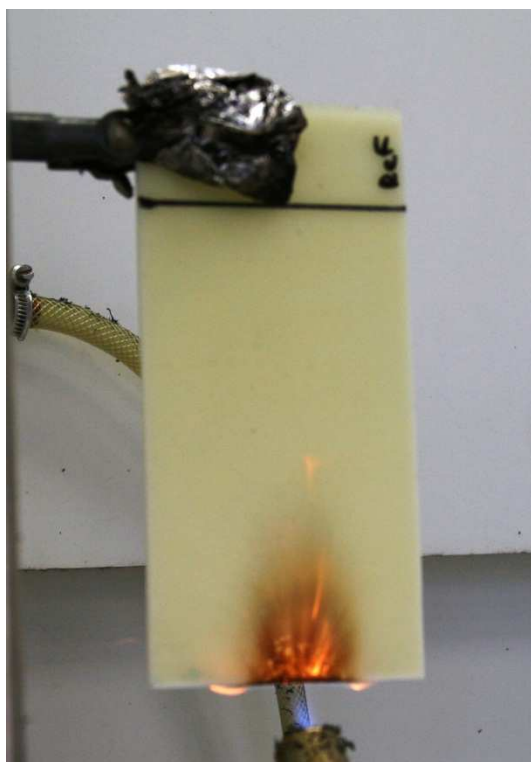


Figura 3.3.A1 Referencia (1)



Figura 3.3.A2 Referencia (2)

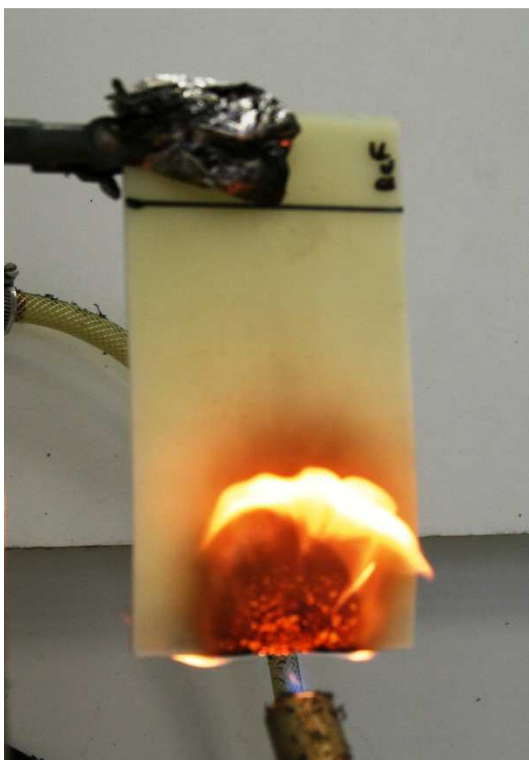


Figura 3.3.A3 Referencia (3)



Figura 3.3.A4 Referencia (4)

Estos ensayos quedan definidos mediante cuatro conceptos. Inflamación, extinción, humo y goteo. La inflamación supone que una parte de la tabla está ardiendo, independientemente de su tamaño; la extinción, corresponde al hecho de que la llama se haya extinguido completamente de forma espontánea; humo, se refiere a los gases generados en la combustión; y finalmente goteo, se refiere a que parte del material de la lámina se funde y cae.

Láminas compuestas por resina, endurecedor, e hidróxido de aluminio

Los resultados de los test de comportamiento al fuego para las láminas compuestas con ATH se muestran a continuación en la tabla 3.3.A.

Muestra	Inflamación	Extinción (antes de 20s)	Humo	Goteo
Referencia	Sí, inmediatamente	No	Sí	No
ATH 20	Sí, inmediatamente	No	Sí	No
ATH 30	Sí, inmediatamente	No	Sí	No
ATH 40	Sí, inmediatamente	Sí	Sí	No
ATH 50	Sí	Sí	Sí	No

Tabla 3.3.A Resultados del test de incendio de las láminas compuestas por resina, endurecedor y ATH.

Las figuras 2.3.B1-2.3.B4 correspondientes al punto álgido de máxima intensidad de la llama, muestran la influencia del retardante de llama. Si se comparan con la figura 3.3.A4 de la referencia, se aprecia claramente que cuanto más cantidad de aditivo contiene el material, menor es el tamaño de la llama. Otro detalle importante es que la extinción del fuego (dentro de los 20 s del experimento) se produce a partir del 40% en masa de aditivo ignífugo.

Se pueden considerar como aceptables los resultados de las láminas ATH40 y ATH50.

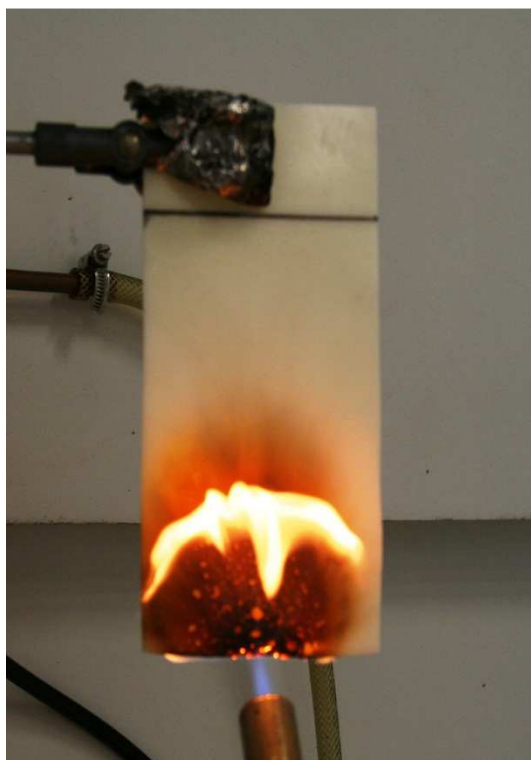


Figura 3.3.B1 ATH20

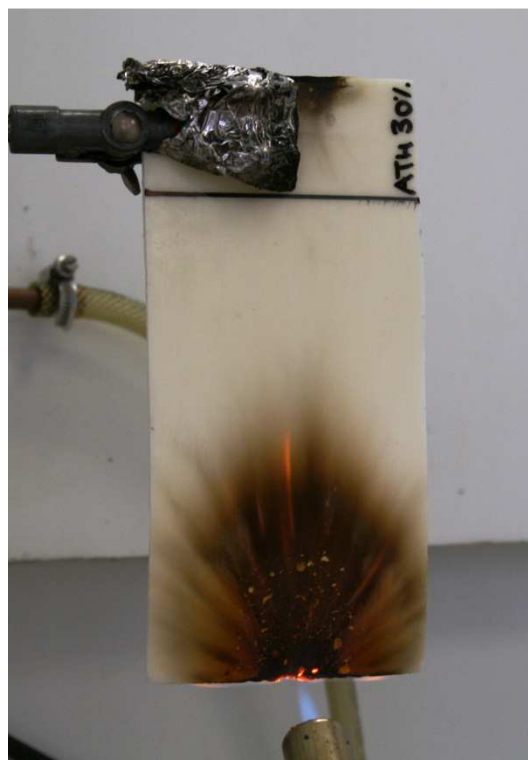


Figura 3.3.B2 ATH30



Figura 3.3.B3 ATH40

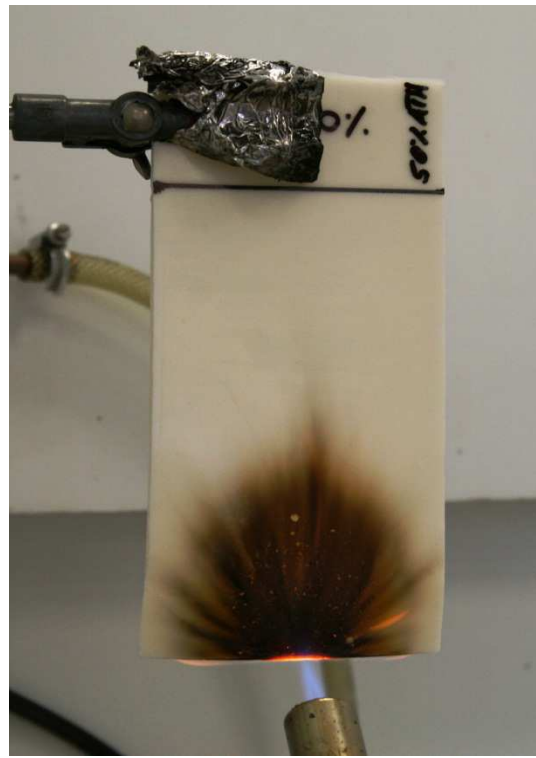


Figura 3.3.B4 ATH50

La figura 2.3.B5, que muestra las láminas después del test de comportamiento al fuego, pone de relieve la diferencia en el tamaño de la huella de la llama sobre las mismas, reflejo directo de la intensidad de la llama durante el test.

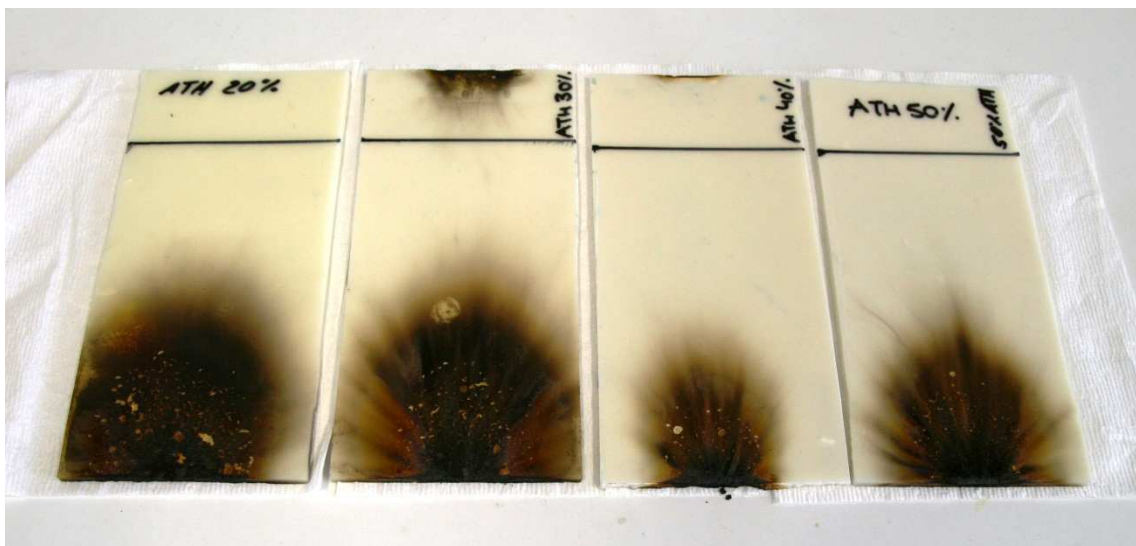


Figura 3.3.B5 Láminas después del test de comportamiento al fuego (ATH20, ATH30, ATH40, ATH50).



Picture 3.3.B6 Lámina después del test de comportamiento al fuego (ATH40).

La figura 2.3.B6 muestra la huella del comportamiento al fuego en la muestra ATH40 con mayor detalle. En ella se puede apreciar el efecto del hidróxido de aluminio, en cuanto a que ha producido una capa carbonizada en la superficie del material, reduciendo así la liberación de gases inflamables del polímero y evitando la transferencia de energía hacia el polímero, y por tanto la pirolisis.

Otro mecanismo del hidróxido de aluminio para retardar el incendio, es la liberación de gases inertes, especialmente vapor de agua, diluyendo así la mezcla oxígeno/combustible. De esta manera previene la reacción exotérmica de radicales que tiene lugar en la zona de combustión. Además del efecto anterior, la descomposición de estos gases, que es endotérmica, reduce la energía disponible para la expansión del fuego, y por lo tanto contribuye al enfriamiento y retardo de la pirolisis [25].

Láminas compuestas por resina, endurecedor, y polifosfato de amonio.

Los resultados de los test de comportamiento al fuego para las láminas compuestas con APP se muestran en la tabla 3.3.B.

Muestra	Inflamación	Extinción (antes de 20s)	Humo	Goteo
Referencia	Sí, inmediatamente	No	Sí	No
APP 20	Sí, inmediatamente	No	Sí	No
APP 30	Sí, inmediatamente	Sí	Sí	No
APP 40	Sí, inmediatamente	Sí	Sí	No
APP 50	Sí	Sí	Sí	No

Tabla 3.3.B Resultados del test de comportamiento al fuego de las láminas compuestas por resina, endurecedor y APP.

La comparación de la máxima intensidad de la llama durante el test de comportamiento al fuego sobre las láminas que contienen el componente ignífugo APP, se pueden observar en las figuras 3.3.C1-3.3.C4.



Figura 3.3.C1 APP20



Figura 3.3.C2 APP30



Figura 3.3.C3 APP40

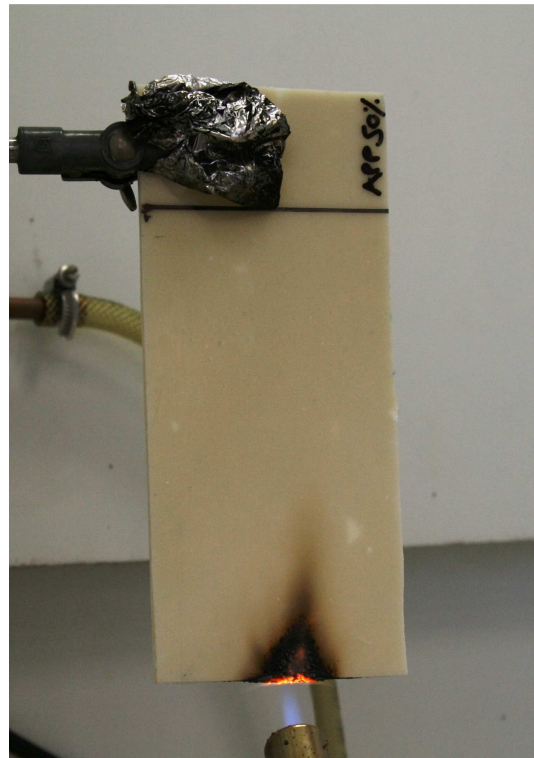


Figura 3.3.C4 APP50

También en este caso, como es esperado, el tamaño de la llama se reduce si se aumenta la cantidad de aditivo ignífugo. Pero en este caso, la extinción del fuego (dentro de los 20 s del experimento) comienza a un porcentaje menor respecto a las láminas con el retardante ATH (30%).

Sólo la lámina APP50 se considera que aprueba el test con valores aceptables.

La observación de las láminas después de los test de comportamiento al fuego (figuras 3.3.C5 y 3.3.C6) muestran el efecto del polifosfato de amonio. Como en el caso de las láminas con el componente ATH, una capa carbonizada se produce en la superficie del material reduciendo así la liberación de gases inflamables del polímero y evitando la transferencia de energía al polímero, sujeto de la pirolisis.

El mecanismo que crea el APP consiste principalmente en su descomposición, formándose ácido fosfórico, óxidos de fósforo y amoníaco, y mediante su degradación, se forma dicha capa carbonizada. Esta barrera de carbón actúa como una capa de aislamiento y por lo tanto se evita que se descomponga el material que está cubriendo [25].

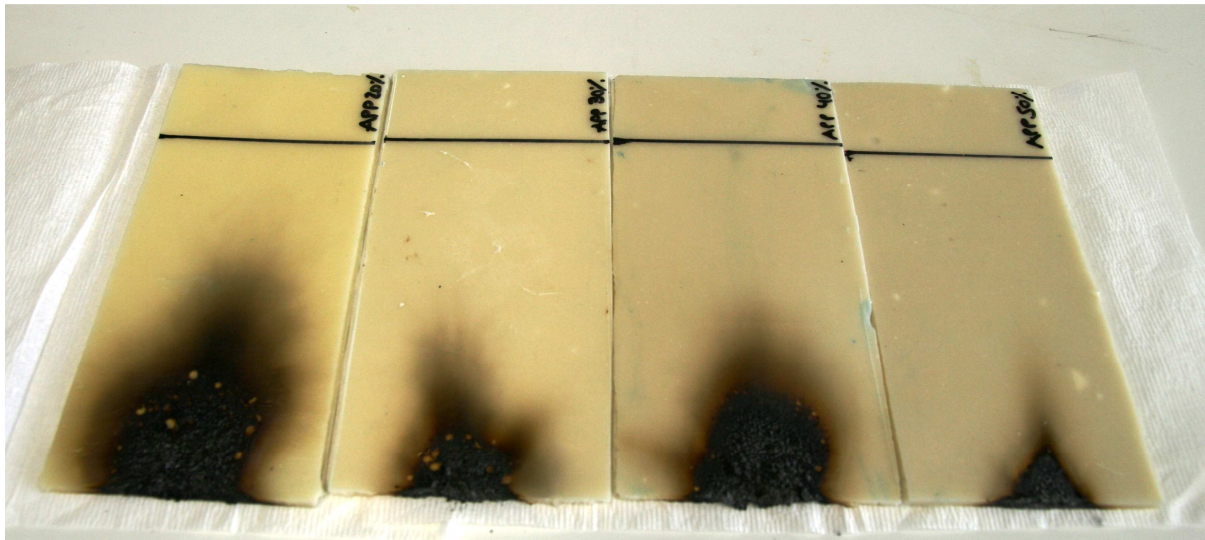


Figura 3.3.C5 Láminas después del test de comportamiento al fuego (APP20, APP 30, APP 40, APP 50).

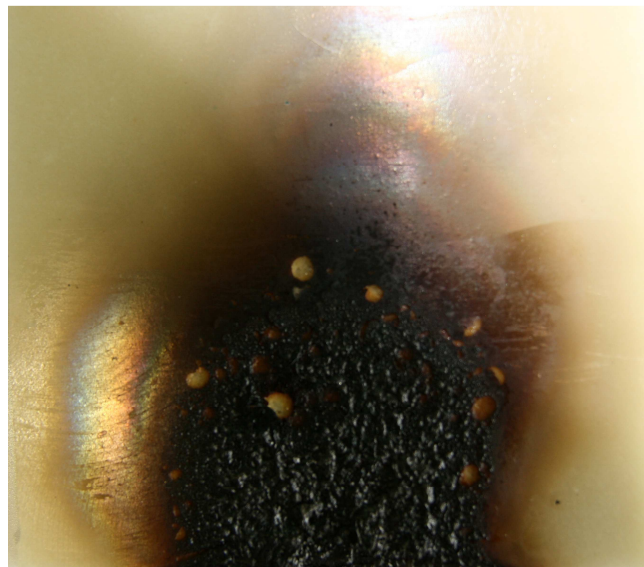


Figura 3.3.C6 Muestras después del test de comportamiento al fuego (APP20).

Láminas compuestas por resina, endurecedor, y grafito expandible.

Los resultados de los test de comportamiento al fuego para las láminas compuestas con EG se muestran en la tabla 3.3.C.

Muestra	Inflamación	Extinción (antes de 20s)	Humo	Goteo
Referencia	Sí, inmediatamente	No	Sí	No
EG 10	Sí, inmediatamente	Sí, inmediatamente después de retirar la llama aplicada	Sí	No
EG 20	Sí, inmediatamente	Sí, inmediatamente después de retirar la llama aplicada	Sí	No

Tabla 3.3.C Resultados del test de comportamiento al fuego de las láminas compuestas por resina, endurecedor y EG.

La comparación de las láminas en su punto álgido de máxima intensidad de la llama durante el test de comportamiento al fuego (figuras 2.3.D1-2.3.D2), revela el mismo comportamiento que para los aditivos retardantes ATH y APP en cuanto a que según se añada más cantidad de aditivo ignífugo, menor es el tamaño de llama. Sin embargo, para el componente EG la extinción de la llama (dentro de los 20 s del experimento) ocurre desde un porcentaje del 10% en masa, y además inmediatamente cuando se retira el soplete que aplica la llama. Este es una propiedad deseable a considerar en la selección del mejor retardante de llama. Los resultados para ambas tablas EG10 y EG20 son consideradas como valores aceptables.



Figura 3.3.D1 EG10



Figura 3.3.D2 EG20

Las figuras 2.3.D3 -2.3.D5 muestran las láminas después los ensayos. En este caso la efectividad del grafito expandible se debe al hecho de que cuando el grafito intercalado es expuesto a calor (o la misma llama), las moléculas que están intercaladas entre las capas que forman se descomponen y generan gas [26]. Estas capas planas de grafito se separan por este gas y el grafito se expande. La forma de este grafito expandido tiene una forma típica de gusano, como se muestra en la figura 2.3.D5.

Una peculiaridad del grafito expandible es la gran cantidad de partículas negras volátiles que salen expulsadas mientras la llama arde. Esto es debido a su baja densidad y su propiedad como aislante térmico no inflamable.

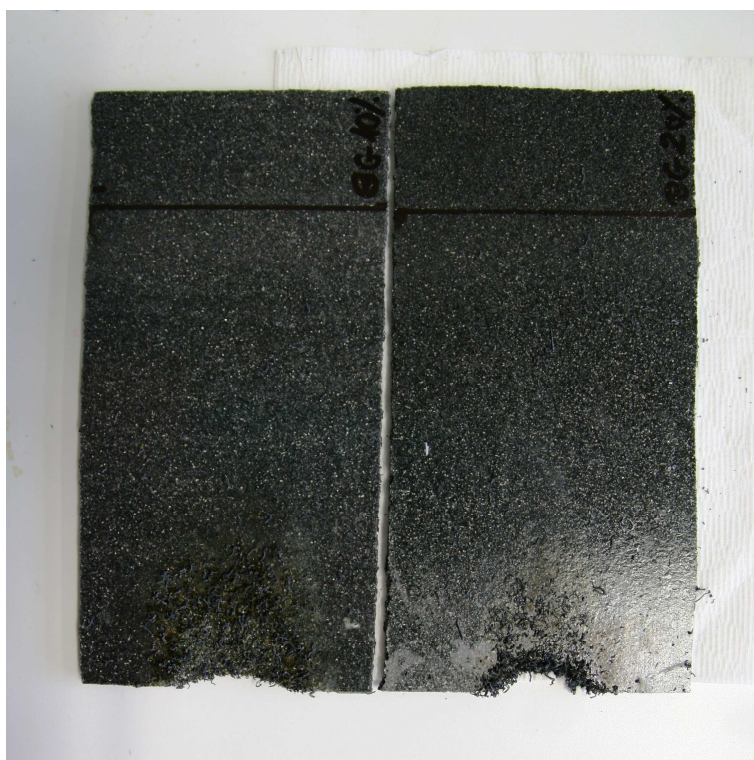


Figura 3.3.D3 Láminas después del test de comportamiento al fuego (EG10, EG20).

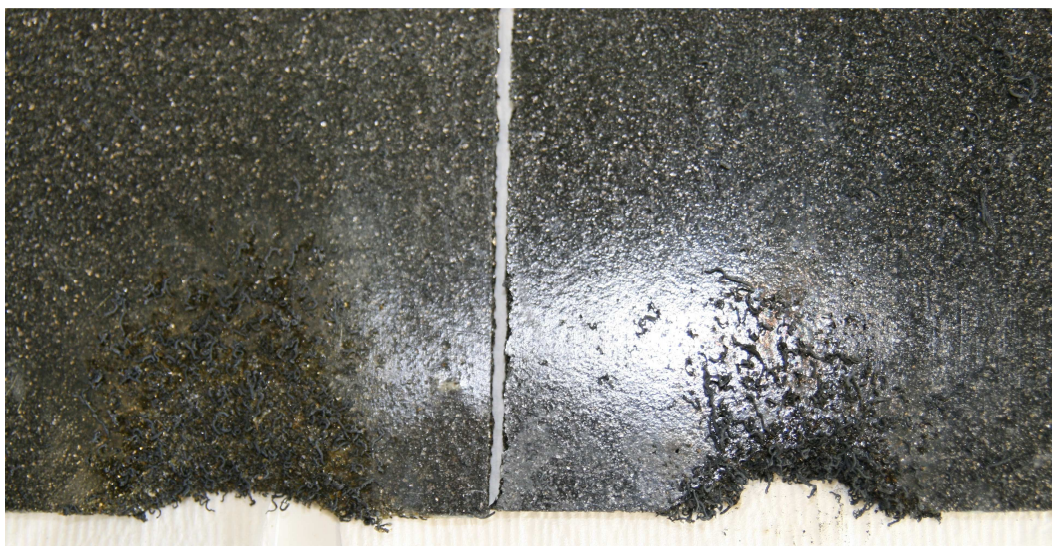


Figura 3.3.D4 Láminas después del test de comportamiento al fuego (EG10, EG20).



Figura 3.3.D5 Grafito expandible. Forma de gusano.

Aunque todas los tests de las muestras han obtenido un resultado positivo, incluso de las que no contenían retardante de llama, la realización de los ensayos ha permitido comparar la efectividad de los diferentes componentes ignífugos. Los mejores materiales han sido los que contienen EG20, EG10, ATH50 y APP50.

4 Conclusiones

Se ha llevado a cabo una caracterización reológica, mecánica y de comportamiento al fuego de diferentes mezclas de resina epoxi derivada de aceite de linaza con endurecedor y retardante de llama como material alternativo para su uso en forma de bioespuma ignífuga.

Se ha realizado dicha caracterización para distintos contenidos de retardante de llama, analizando su efecto en el tiempo de gelificación, viscosidad dinámica, rigidez, deformación a la fractura, tensión de fractura, temperatura de flexión bajo carga y comportamiento al fuego. De estos ensayos se ha determinado:

- Se origina un incremento del tiempo de reticulación debido a la adición del componente ignífugo.
- Se comprueba que el tiempo de procesamiento de la espuma es claramente inferior al tiempo de gelificación en cualquiera de las variantes de la resina y por lo tanto la gelificación no interferirá en dicho procesado.
- La viscosidad de la resina durante el proceso de curado varía de manera significativa respecto de la resina pura (sin retardante de llama) dependiendo tanto del retardante utilizado como de la cantidad añadida.
- El material se rigidiza y se fragiliza debido a la presencia del aditivo ignífugo.
- El contenido del retardante no altera de forma muy apreciable la temperatura de flexión bajo carga.
- Se confirma que la adición del componente retardador de llama dota a la resina de propiedades ignífugas.

A continuación se procede a la exposición de los resultados en forma de tablas cualitativo-valorativas, es decir, se van a comparar diferentes características asociadas a cada test de los diferentes tipos de materiales, asignando una cifra del 1 al 10 (1, 2, 3,...10) y evaluándolos de manera que el material que mejor responda al test correspondiente recibirá la cifra más alta, y así descendientemente hasta valorar el resto de ellos.

Se asignan las cifras del 1 al 10, puesto que se van a comparar 10 tipos de materiales (ATH20, ATH30, ATH40, ATH50, APP20, APP30, APP40, APP50, EG10, EG20), aquellas proporciones en las mezclas que fueron evaluadas en el test de incendios y el test de flexión. En el resto de tests, reológicos y de tracción, en vez de realizar el test directamente ATH20 y APP20, se hizo sobre ATH10 y APP10, por lo tanto la evaluación de ATH20 y APP20, se realizará por interpolación entre los valores contiguos de ATH10 y ATH30, o APP10 y APP30. Sucediendo lo mismo con el porcentaje 40%, cuya interpolación se realizará entre los porcentajes 30% y 50%. Siendo ATH hidróxido de aluminio, APP polifosfato de amonio y EG grafito expandible.

Las características que se valoran son las siguientes, eficacia del retardante ignífugo (asociada al test de comportamiento al fuego), facilidad de fabricación (asociada al test reológico de rotación), el ahorro de energía en el horno (asociada al test reológico de oscilación), la estabilidad dimensional (asociada al test mecánico de flexión), la resistencia mecánica (asociada al test mecánico de rotación). También se incluirá en esta tabla de valoración, el ahorro de aditivo ignífugo, puesto que también es un factor decisivo, ya que el uso de una menor cantidad de aditivo implica un ahorro en el coste final.

A continuación se exponen dichas tablas cualitativo-valorativas (tablas 4.1-4.2).

	Test fuego	Test reológicos		Test mecánicos		Masa retardante	
		Rotación	Oscilación	Flexión	Tracción		
Tipo de muestra	ER	FF	AE	ED	RM	AA	Total
ATH 20	1	9	8	1	4	2	25
ATH 30	3	6	7	3	6	4	29
ATH 40	7	3	6	5	8	6	35
ATH 50	8	1	5	6	10	8	38
APP 20	2	10	4	2	3	1	22
APP 30	4	7	3	4	5	3	26
APP 40	5	4	2	7	7	5	30
APP 50	6	2	1	10	9	7	35
EG 10	9	5	10	8	2	10	44
EG 20	10	8	9	9	1	9	46

Tabla 4.1 Valoración de los resultados. ER=eficacia del retardante de llama. FF=facilidad de fabricación. AE=ahorro de energía en el horno. ED=estabilidad dimensional. RM=resistencia mecánica. AA=ahorro de aditivo ignífugo.

Tipo de muestra	Total
EG 20	1°
EG 10	2°
ATH 50	3°
APP 50	4°
ATH 40	5°
APP 40	6°
ATH 30	7°
APP 30	8°
ATH 20	9°
APP 20	10°

Tabla 4.2 Valoración de los resultados.

Como valoración final de los tres aditivos ignífugos, se deduce que el mejor candidato como material para la bioespuma ignífuga sería la mezcla de resina, endurecedor y aditivo ignífugo es el grafito expandible con un 20% en contenido del aditivo.

Como línea de conclusión general de este proyecto, además de encontrar un retardante ignífugo apropiado para este tipo de resina procedente del aceite de linaza y endurecedor, se ha creado un método en el que se asientan las bases de evaluación de ciertas propiedades imprescindibles de diferentes retardantes de llama en una matriz de bioresina con el fin de dotarla de propiedades ignífugas.

5 **Bibliografía**

1. L.A. Bocayá, A.A. “Beltrán. “Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado in situ mediante catálisis homogénea”. Ingeniería e investigación (2010). 136
2. F.I. Altuna, C.C. Riccardi, R.A. Ruseckaite, P.M. Stefani. “Curado no isotérmico de mezclas epoxy-aceite de soja epoxidado-anhídrido”. ACI (2011). 69
3. A.R. Spero, D. Marchant, L. Viculis, J.M. Mabry. “Processing of multifunctional epoxy resin modified with silicon based nanomaterials”. (2007). 5
4. T.Andrea “Synthesis and application of reactive organophosphorous flame retardants”. (2003). 1
5. D. Klempner, V. Sendjarevic. “Polymeric foam and foam technology”. Hanser (2004)
6. <http://www.en.iwm.fraunhofer.de/> (10/08/2012)
7. www.icynene.com/icynene-ld-r-50 (10/08/2012)
8. <http://www.standardinsulatingco.com/home-insulation/spray-on-foam-open-cell/> (10/08/2012)
9. http://www.build.ie/company_528023.htm (10/08/2012)
10. <http://www.dracosa.de/Lageplan.htm> (10/08/2012)
11. <http://www.wthgmbh.com/> (02/06/2012)
12. <http://www.luh.de/produkte/graphit/blaehgraphit.html> (02/06/2012)
13. E.D. Weil, S.V. Levchik. “Flame retardants for plastics and textiles. Practical applications”. Hanser (2009).
14. L. Núñez-Regueira, C.A. Gracia-Fernández, S. Gómez-Barreiro, “Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset”. Elsevier (2005). 5985
15. P. Cañamero-Martínez, M. Fernández-García, J.L. de la Fuente. “Rheological cure chracterization of a polyfunctional epoxy acrylic resin”. Elsevier (2010). 763
16. Rocks, M. Halter, G. George, F. Vohwinkel. “Calorimetric and rheological characterization of a high performance epoxy curable at low temperatures”. (2003). 5
17. F.L. Jin, S.J. Park “Thermal and rheological properties of vegetable oil-based epoxy resins cured with thermally latent initiator”. I&EC (2007). 811
18. S. Mortimer, A.J. Ryan, J.L. Stanford. “Rheological behavior and gel point determination for a model Lewis acid-initiated chain growth epoxy resin”. Macromolecules (2001). 2977

19. J.M. Laza, C.A. Julian, E. Larrauri, M.Rodriguez, L.M. Leon. "Thermal scanning rheometer analysis of curing kinetic of an epoxy resin: 2. An aïme as curing agent". Polymer-Elsevier (1998). 40
20. Rocks, M. Halter, G. George, F. Vohwinkel. "Calorimetric and rheological characterization of a high performance epoxy curable at low temperatures". (2003). 35
21. F.L. Jin, S.J Park "Thermal and rheological properties of vegetable oil-based epoxy resins cured with thermally latent initiator". (2007). 813
22. S.G.Prolongo. M.R. Gude. A. Ureña. "Nanoreinforced Adhesives". (2010). 51
23. Z.K. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks. "Organic coatings: Science and Technology". Wiley (2007)
24. P. Dufton, "Leightweight thermoset composites: Materials in use, their processing and applications". Rapra (1999)
25. <http://www.cefic-efra.com/> (10/06/2012)
26. <http://www.metachem.in/Presenation.pdf> (10/06/2012)

Normas

- D 4473-03. Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Cure Behavior.
- EN ISO 3219:1993. Polymers/resins in the liquid state, or as emulsions or dispersions. Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate.
- EN ISO 527-1:1996 Plastics. Determination of tensile properties.
- EN ISO 75-2. Plastics. Determination of temperature of deflection under load.
- DIN 4102-1. Fire test to building material.

6 Anexos

I. Materiales

A. Epoxy resin system

The epoxy resin system Dracowol HA of the company “Dracosa AG Wolfen” is used in order to produce the biopolymer. This resin system consists of a linseed-oil-based epoxy resin (component A) and a hardener based on organic anhydrides (component B). The crosslinking-reaction of the resin by means of the hardener will produce the definitive polymer. The reaction is exothermic, and can cure as at room temperature as higher temperatures.

The main characteristics are collected in the table IA.

	Component A	Component B
Form	liquid	doughty
Colour	light yellow	white
pH-Value	neutral	>2
Density (20 °C) [g/cm³]	> 1,04	1,413
Water solubility [%]	0,3	insoluble
Toxicity	no	no

Table IA.Characteristics of epoxy resin system.

Component A

The resin is based on an epoxidized fatty acid of linseed oil. The linseed oil comes from the seed of *Linum usitatissimum*. It is formed from saturated and unsaturated fatty acids. Linseed oil contains up to a wt. 68% of linolenic acid (C₁₈H₃₀O₂), which is an unsaturated fatty acid. The chemo-enzimatic epoxidation process takes place thanks to this linolenic acid, producing so the linseed-oil-based epoxy resin.

Component A is considered as harmless for the healthy, for example is VOC-free (Volatile Organic Compound), is food-appropriate it is not necessary protective use by handling it (unlike the others epoxy resins).

Epoxidation

The epoxidation of linseed oil can be explained through Prileschajew's reaction. Basically it consists of obtaining epoxides from the oxidation of alkenes (figure IA), thanks to the addition of peroxy acid (R-COOOH).

An epoxide is a cyclic ether with three ring atoms, two atoms of carbon and one atom of oxygen. As a functional group it is called oxirane group or oxirane ring.

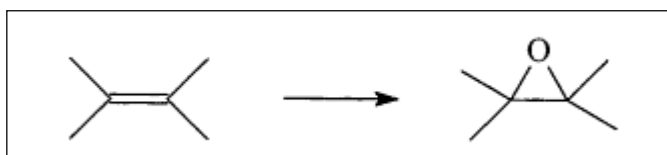


Figure IA. Conversion of an alkene to an epoxide with a peroxy acid.

Alkenes that come from the linolenic acid $C_{18}H_{30}O_2$, (figure IB).

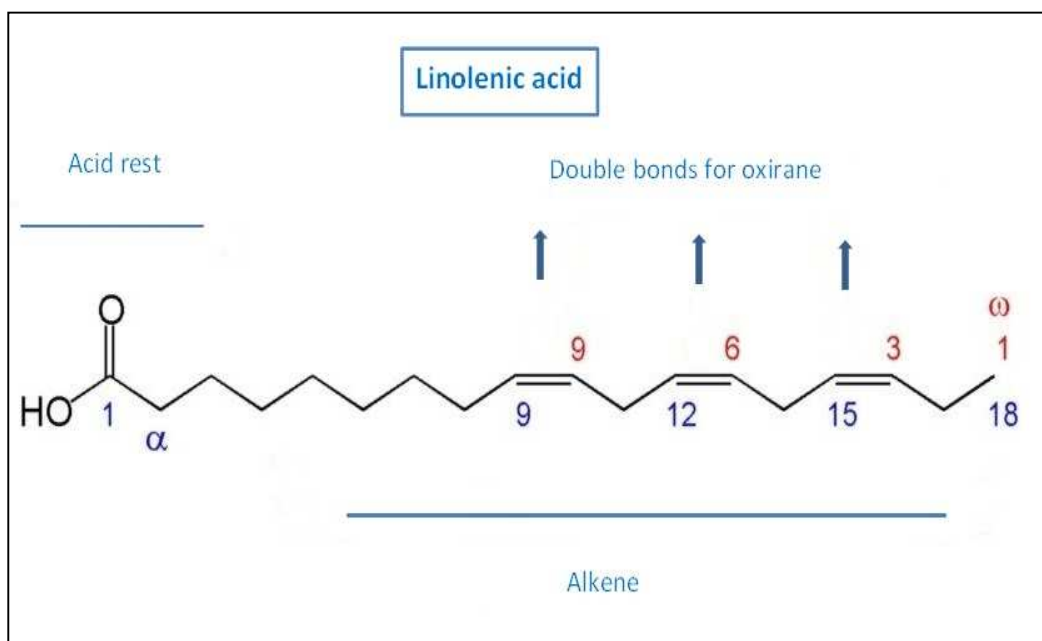


Figure IB. Linolenic acid.

The epoxidation mechanism in this case (figure IC) consists of an electrophilic addition of oxygen (that belongs to the peroxy acid) to the double bond of the alkene, producing in this way an electronic re-order and originating an epoxide and a carboxylic acid (R-OOH).

Crosslinking

A native cured resin system is created by linking with the hardener, achieving so all the criterions to be considered as a biopolymer.

The crosslinking process is a polyaddition of the epoxide prepolymers by means of the reactive oxygens of the anhydrides, which react with the oxirane groups of the epoxy resin. The reaction is shown in the figure IE.

During the course of the curing of the polymer chains grows up, ramify and condense, increasing continuously the molecular weight. Moreover the reaction is getting slower due to the decreasing amount of reactive oxirane groups.

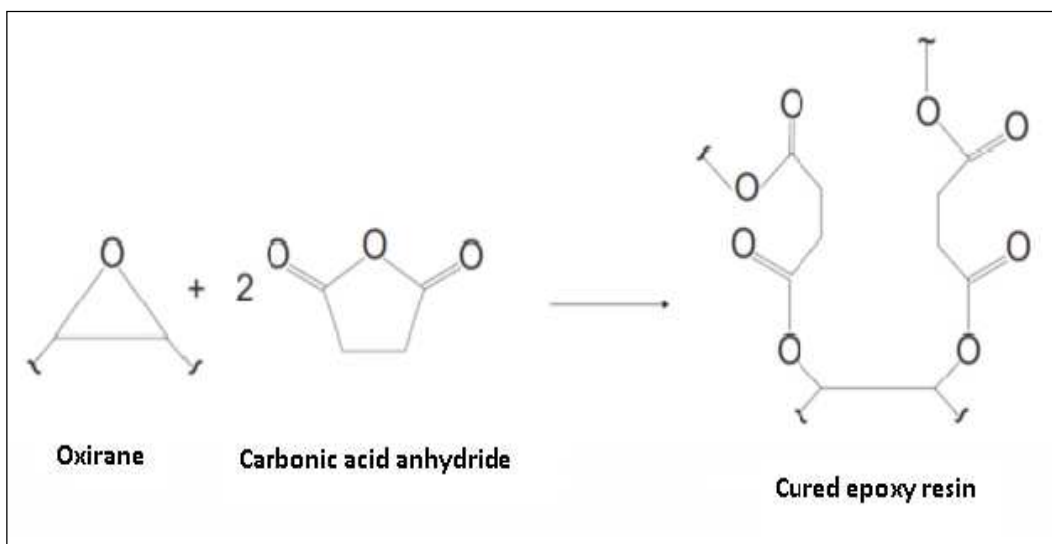


Figure IE. Cure of epoxy resin



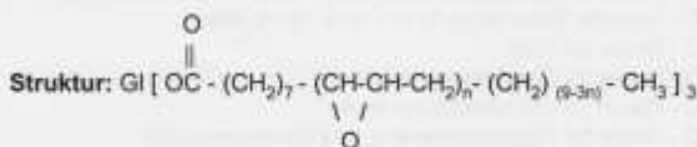
DRACOSA AG

DRACOWOL EP 10/1

Produktname: Dracowol EP - 10/1

Chemischer Name: epoxidiertes Fettsäureöl vom
Leinöl, Lallemandia iberica Öl (Drachenkopf) usw.

Substanzklasse: Fettsäureesterderivat



mit Gl = Glycidrest und $2 \leq n \leq 2.16$

Eigenschaften

Merkmale	Einheit	Erwartungsbereich	typischer Wert	Messverfahren
epoxidierter Sauerstoff Oxyransauerstoff	g/100g	10,2 – 10,8	10,6 10,2	aus Iodzahl-Differenz DIN 53 241-1 ¹ H-NMR
Säurezahl	mg KOH/g	≤ 0,1	0	DIN 53 402
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	300 - 500	330	DIN EN ISO 3104
Stockpunkt	°C		- 10	Hausvorschrift
Gehalt H ₂ O	%	0,04 – 0,08	0,06	DIN 51 777
Brechungsindex		1,480 – 1,482	1,481	DIN 51 423
Dichte	g/cm ³	1,04	1,04	DIN EN ISO 3675
I - Zahl	g I / 100 g	< 5	2	DIN 53 241 - 1
Flammpunkt	°C	338 - 345	340	DIN EN 22 719
OH - Zahl	mg KOH/g	0,1 - 15	8	DIN 53 240
Löslichkeit in H ₂ O bei 20 °C	%	0,2 – 0,4	0,3	Hausvorschrift
Farbe		≤ 1	1	Gardner
Geruch			sehr schwach	sensitiv
Gentoxität			negativ	AMES - Test
Σ nachgewiesener Schwermetalle	ppm	2 - 5	4	ICP-EN ISO 11 885
Haltbarkeit bei 20 °C	Monate		ca. 12	
Verpackung	20 l oder 200 l Fass			

Temperaturbeständigkeit

Temperatur in °C	Zeit in h	Farbzahl nach Gardner
100	1	1 klar
180	1,5	1 klar
200	0,5	1 klar

Vorschläge für Applikationen

- Weichmacher und Stabilisator für PVC, u.a. für Nahrungsmittel und medizinische Applikationen
- EO - Harze für Konstruktionsmaterialien, z.B. Polymerbeton für Maschinenbauteile, Brunnenfilterrohre
- EO - Lackharze für Metall-, Holz-, Kunststoff- und Betonoberflächen
- EO - Harze für Coatingmaterialien für Natur- und Kunststeine
- EO - basierte Isolierlacke für Cu bzw. Al - Leiter
- EO - Harze für Glas
- EO - Harze für Glasfaserverbunde
- EO - Harze für Stärkeschaumkörper
- EO - Harze für Hydrophobierung und Flammresistenz
- EO - Harze für Glas/Acrylglass - Verklebungen

Produktvorteile

- hohe Vernetzung durch hohen Oxyrangehalt und damit verbunden eine Eigenbrandbeständigkeit
- keine flüchtigen Bestandteile des Epoxidharzes, quasi VOC-freies Arbeiten
- thermische Belastbarkeit der Epoxidharze bis ca. 180 °C (1h Dauerbelastung)
- hohe Stabilisatorwirkung im PVC- Compounds
- hohe Oberflächenhaftung auf Metallen wie Cu, Fe, Al
- sehr hohe Festigkeit bei Polymerbetonapplikationen
- einstellbare Viskositäten von $100 \leq \eta^{40} \leq 2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei Dichte um $1\text{g}/\text{cm}^3$

Verarbeitungshinweise

- Verarbeitungstemperatur + 15° C bis 22° C
- Topfzeit einstellbar 1 Minute bis 6 h
- härtend durch Mikrowellenstrahlung
- kalthärtend
- heißhärtend bis 160 -180 °C
- Totalaushärtung 1 h bis 28 d

Achtung

Native Epoxide der Type EP - 10 härten nicht mit den herkömmlichen bekannten Härtersystemen. Sie sind deshalb nur in Kombination mit Dracowol - Härtern zu verarbeiten.

Sofern nicht ausdrücklich schriftlich etwas Anderweitiges vereinbart wird, kann keinerlei Garantie für die Eignung des Materials für einen bestimmten Anwendungszweck und keine Verpflichtung oder Haftung für darin enthaltene Anwendungshinweise übernommen werden. Es ist Sache des Käufers, ausreichend zu prüfen, ob das Material sich für seine Zwecke eignet, und das volle Risiko für die Verwendung des Materials zu übernehmen.

ChemiePark Bitterfeld/Wolfen
Areal A, Gebäude 0232
OT Wolfen
Kunstseidestrasse 6
06766 Bitterfeld-Wolfen

Telefon: +49 (0) 3494 63 83 60
Telefax: +49 (0) 3494 63 83 48
Email: info@dracosa.de
Web: www.dracosa.de

Sicherheitsdatenblatt

gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 1 von 5

Produkt: Dracowol HA Komponente A

Ausstellungsdatum: 30.10.2002

Überarbeitet: 20.09.2006

1 Stoff- / Zubereitungs- und Firmennamen

Handelsname: Dracowol HA Komponente A

Firma: Dracosa AG

Straße: Kunstseidestraße 6

PLZ / Ort: 06766 Wolfen

Telefon: 03494 63 7479

Telefax: 03494 63 8348

2 Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen

Chemische Charakterisierung: Epoxid vom Leinöl, Leinölepoxid

3 Mögliche Gefahren

Gefahrenbezeichnung: Nur bei nicht bestimmungsgemäßer Verwendung

4 Erste-Hilfe-Maßnahmen

Allgemeine Hinweise: keine besonderen Maßnahmen erforderlich.

Nach Einatmen: nicht relevant

Nach Hautkontakt: Spülung mit Aceton oder Wasser oder beiden

Nach Augenkontakt: Spülung unter fließendem Wasser (ca 10 – 15 Minuten) ggf. Arzt aufsuchen.

Nach Verschlucken: kein Erbrechen herbeiführen, Arzt sofort aufsuchen

Sicherheitsdatenblatt

gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 2 von 5

Produkt: Dracowol HA Komponente A
 Ausstellungsdatum: 30.10.2002
 Überarbeitet: 20.09.2006

5 Maßnahmen zur Brandbekämpfung

Ungeeignete Löschmittel:	keine bekannt
Geeignete Löschmittel:	Schaum, Löschpulver, Kohlensäure, Wasser- sprühstrahl
Besondere Gefährdung:	keine bekannt
Besonderes Risiko:	keines
Besondere Schutzausrüstung:	ev. Atemmaske tragen, wenn Schmelzbrand, da Gefahr der CO - Bildung
Zusätzliche Hinweise:	keine

6 Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung

Individuelle Schutzmaßnahmen:	nicht erforderlich
Vorsichtsmaßnahmen:	Hautkontakt vermeiden
Reinigungsverfahren:	mit Sand oder Sägemehl aufnehmen, anschließend kompostieren ev. verbrennen, beklebte Oberflächen mit Aceton reinigen.
Zusätzlicher Hinweis:	Produkt ist schwerer als H ₂ O und setzt sich im Ab- wasserkanal ab.

7 Handhabung und Lagerung

Hinweise zum sicheren Umgang:	offenes Feuer meiden
Hinweise zum Brandschutz:	siehe Pkt.5
Hinweise zur Lagerung:	lagern bei Raumtemperatur
Zusammenlagerungshinweise:	keine besonderen Beschränkungen
Richtige Gebinde:	100 l Fass

Sicherheitsdatenblatt

gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 3 von 5

Produkt: Dracowol HA Komponente A
 Ausstellungsdatum: 30.10.2002
 Überarbeitet: 20.09.2006

8 Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzmaßnahmen

Zusätzliche Hinweise zur Gestaltung technischer Anlagen:
 Hygiene:

keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
 Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Chemikalien sind zu beachten.

Persönliche Ausrüstung:

Atemschutz:

nicht erforderlich

Handschutz:

Chemikalienbeständige Handschuhe empfehlenswert.

Augenschutz:

Beim Umfüllen Schutzbrille tragen.

Körperschutz:

nicht erforderlich

9 Physikalische und chemische Eigenschaften

Form:

Flüssigkeit

Form / Farbe:

transparent, farblos bis leicht gelb

Geruch:

geruchlos bis schwach ölig

pH-Wert:

neutral

Siedepunkt (1013 hPa):

VOC – frei

Schmelzpunkt:

- 8 °C bis -13 °C

Flammpunkt:

340 °C

Zündtemperatur:

unbekannt

Untere Explosionsgrenze:

unbekannt

Obere Explosionsgrenze:

unbekannt

Dampfdruck (20 °C):

keiner

Dichte:

≥ 1,04 g/cm³ bei 20 °C

Löslichkeit in Wasser:

0,3 %

Viskosität:

300 ≤ η^{40} ≤ 500 cSt

Verteilungskoeffizient

n-Oktanol / Wasser:

1,204 bei 20 °C

Sicherheitsdatenblatt gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 4 von 5

Produkt: Dracowol HA Komponente A
Ausstellungsdatum: 30.10.2002
Überarbeitet: 20.09.2006

10 Stabilität und Reaktivität

Stabilität:	keine Zersetzung bei bestimmungsgemäßer Verwendung
Zu vermeidende Bedingungen:	vor mikrobiologischem Einfluss schützen
Zu vermeidende Stoffe:	starke Säuren oder Laugen
Zersetzungsprodukte:	CO ₂ und H ₂ O bei Bakterienbefall
Gefährliche Reaktionen:	Polymerisation bei pH < 2 und großer Menge kann große Wärmemengen freisetzen

11 Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität:	keine
Nach Einatmen:	nicht möglich, da kein Dampfdruck
Nach Hautkontakt:	mit Aceton abwischen oder H ₂ O/Acetongemisch
Nach Augenkontakt:	mit Wasser spülen
Nach Verschlucken:	verdaubares Produkt
Zusätzliche Informationen:	AMES – Test negativ (nicht gentoxisch)

12 Angaben zur Ökologie

Hinweise:	
Abbaubarekeit:	t = 6 Wochen vollständig
Persistenz:	keine
Ökotoxische Wirkung:	keine
AOX-Hinweis:	entfällt

13 Hinweise zur Entsorgung

Abfallbehandlung:	Abbau durch Kompostierung oder Verbrennung
Abfallschlüsselnummer:	nicht bekannt

Sicherheitsdatenblatt

gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 5 von 5

Produkt: Dracowol HA Komponente A

Ausstellungsdatum: 30.10.2002

Überarbeitet: 20.09.2006

14 Angaben zum Transport

UN – Nummer:

ADR Klassifizierung:

ADR Klasse:

IMDG Klassifizierung:

IATA Klassifizierung:

kein Gefahrgut im Sinne RID/ADR, GGVS/GGVE, ADN
ADNR, IMDG, ICAO – TI/IATA – DGR

15 Vorschriften

Gefährliches Produkt:

CEE – Nummer:

R-Sätze:

S-Sätze:

Kennzeichnung:

Wassergefährdungsklasse:

Nach der Verordnung nicht als gefährlich einzustufen.

nicht anwendbar.

nicht anwendbar; VOC - frei

keine

VgK: 1

16 Sonstige Angaben

Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und beziehen sich auf das Produkt im Anlieferungszustand. Sie sollen unsere Produkte im Hinblick auf Sicherheitserfordernisse beschreiben und haben somit nicht die Bedeutung, bestimmte Eigenschaften zuzusichern.

N. C. : Keine Information oder nicht relevant

Sicherheitsdatenblatt
gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 1 von 5

Produkt: Dracowol HA
Ausstellungsdatum: 29.08.2005
Überarbeitet: 20.09.2006

Komponente B

1 Stoff- / Zubereitungs- und Firmennamen

Handelsname: Dracowol HA Komponente B
Firma : Dracosa AG
Straße: Kunstseidestraße 6
PLZ / Ort: 06766 Wolfen
Telefon: 03494 63 8360
Telefax: 03494 63 8348

2 Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen

Chemische Charakterisierung: Carbonsäuren

3 Mögliche Gefahren

Gefahrenbezeichnung: Nur bei nicht bestimmungsgemäßer Verwendung

4 Erste-Hilfe-Maßnahmen

Allgemeine Hinweise: Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
Nach Einatmen: nicht relevant, da keine toxischen Dämpfe
Nach Hautkontakt: Spülung mit Aceton oder Wasser oder beiden
Nach Augenkontakt: Spülung unter fließendem Wasser (ca. 10 – 15 Minuten)
ggf. Arzt aufsuchen
Nach Verschlucken: Erbrechen, ev. viel Wasser trinken und erneut Erbrechen
herbeiführen, Arzt aufsuchen

Sicherheitsdatenblatt gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 2 von 5

Produkt:	Dracowol HA	Komponente B
Ausstellungsdatum:	29.08.2005	
Überarbeitet:	20.09.2006	

5 Maßnahmen zur Brandbekämpfung

Ungeeignete Löschmittel:	keine bekannt
Geeignete Löschmittel:	Schaum, Löschpulver, Kohlensäure, Wassersprühstrahl
Besondere Gefährdung:	keine bekannt
Besonderes Risiko:	keines
Besondere Schutzausrüstung:	ev. Atemmaske, wenn Schweißbrand, da Gefahr der CO – Bildung
Zusätzliche Hinweise:	keine

6 Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung

Individuelle Schutzmaßnahmen:	nicht erforderlich
Vorsichtsmaßnahmen:	Hautkontakt vermeiden
Reinigungsverfahren:	mit Sand oder Sägemehl aufnehmen, anschließend kompostieren ev. verbrennen, beklebte Oberflächen mit Ethanol reinigen.
Zusätzlicher Hinweis:	Produkt ist schwerer als Wasser und setzt sich teilweise im Abwasserkanal ab.

7 Handhabung und Lagerung

Hinweise zum sicheren Umgang:	offenes Feuer/Flamme meiden, bei Applikation nicht rauchen
Hinweise zum Brandschutz:	siehe Pkt.5:
Hinweise zur Lagerung:	lagern bei Zimmertemperatur
Zusammenlagerungshinweise:	keine besonderen Beschränkungen
Richtige Gebinde:	30 l PE – Behälter

Sicherheitsdatenblatt

gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 3 von 5

Produkt:	Dracowol HA	Komponente B
Ausstellungsdatum:	29.08.2005	
Überarbeitet:	20.09.2006	

8 Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzmaßnahmen

Zusätzliche Hinweise zur Gestaltung technischer Anlagen:
Hygiene:

keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Chemikalien sind zu beachten.

Persönliche Ausrüstung:

Atemschutz:

nicht erforderlich

Handschutz:

chemikalienbeständige Handschuhe tragen.

Augenschutz:

beim Umfüllen Schutzbrille tragen.

Körperschutz:

nicht erforderlich

9 Physikalische und chemische Eigenschaften

Form:	Flüssigkeit/Gemisch
Form / Farbe:	weißlich
Geruch:	charakteristisch
pH-Wert:	> 2
Siedepunkt (1013 h Pa):	278 °C
Schmelzpunkt:	
Flammpunkt:	150 °C
Zündtemperatur:	nicht verfügbar
Untere Explosionsgrenze:	
Obere Explosionsgrenze:	
Dampfdruck (25 °C):	0,002 h Pa
Dichte:	1,413 g/cm ³ bei 20 °C
Löslichkeit in Wasser:	unlöslich in Wasser
Viskosität:	n. c.
Verteilungskoeffizient: n-Okthanol / Wasser:	1,117 bei 20 °C

Sicherheitsdatenblatt

gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 4 von 5

Produkt:	Dracowol HA	Komponente B
Ausstellungsdatum:	29.08.2005	
Überarbeitet:	20.09.2006	

10 Stabilität und Reaktivität

Stabilität:	keine Zersetzung bei bestimmungsgemäßer Verwendung
Zu vermeidende Bedingungen:	Temperaturen > 25 °C
Zu vermeidende Stoffe:	starke Laugen oder Epoxide
Zersetzungsprodukte:	CO ₂ und H ₂ O bei Bakterienbefall
Gefährliche Reaktionen:	bei zu großen Ansätzen mit Epoxiden Wärmeentwicklung beachten

11 Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität:	keine
Nach Einatmen:	an frischer Luft aufhalten nicht rauchen
Nach Hautkontakt:	mit Aceton abwischen oder H ₂ O/Acetongemisch
Nach Augenkontakt:	mit Wasser spülen (Augendusche)
Nach Verschlucken:	Verbrennungen der Speiseröhre
Zusätzliche Informationen:	keine

12 Angaben zur Ökologie

Hinweise:	Abbau in 28 d
Abbaubarkeit:	keine
Persistenz:	unbekannt
Ökotoxische Wirkung:	erfüllt
AOX- Hinweis:	Wassergefährdungsklasse 1
Allgemeiner Hinweis:	schwach Wasser gefährdend

13 Hinweise zur Entsorgung

Abfallbehandlung:	Abbau durch Kompostierung oder Verbrennung nicht in Kanalisation einleiten
Abfallschlüsselnummer:	ist entsprechend der EAK – Verordnung trennen – und prozessspezifisch durchzuführen.

Sicherheitsdatenblatt

gemäß EG Richtlinie 91 / 155 / EWG

Seite 5 von 5

Produkt:	Dracowol HA	Komponente B
Ausstellungsdatum:	29.08.2005	
Überarbeitet:	20.09.2006	

14 Angaben zum Transport

UN – Nummer:	
ADR Klassifizierung:	Kein Gefahrgut im Sinne RID/ADR, GGVS/GGVE, ADN
ADR Klasse:	ADNR, IMDG, ICAO – TI/ATA – DGR
IMDG Klassifizierung :	
IATA Klassifizierung :	

15 Vorschriften

Gefährliches Produkt:	Nach der Verordnung nicht als gefährlich einzustufen.
CEE – Nummer:	
R-Sätze:	nicht anwendbar.
S-Sätze:	nicht anwendbar; VOC - frei
Kennzeichnung:	keine
Wassergefährdungsklasse:	WgK: 1

16 Sonstige Angaben

Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und beziehen sich auf das Produkt im Anlieferungszustand. Sie sollen unsere Produkte im Hinblick auf Sicherheitserfordernisse beschreiben und haben somit nicht die Bedeutung, bestimmte Eigenschaften zuzusichern.

N. C. : Keine Information oder nicht relevant

Material

Dracowol HA ist ein 2 K-Epoxidharz zur Herstellung von Carbon-, Glas-, Hanffaser- oder Korklaminaten. Komponente A besteht aus nativem Epoxid auf der Basis von Leinöl.

Komponente B ist pastös und besteht aus einem Gemisch organischer Anhydride.

Als Füllstoffe kommen Calciumhydrogenphosphate, Roggenmehl oder Weißpigmente zur Anwendung. Auf Kundenwunsch können diese sehr feinkörnig (glatte Deckschichten) oder grob gemahlen geliefert werden.

In der feinkörnigen Formulierung dient Calciumhydrogenphosphat u. a. auch als Flammhemmer (Abb.1). Die Brandverzögerung gegenüber nicht gefüllten Laminaten vergrößert sich dabei von ca. 90 Sekunden auf ca. 190 Sekunden.

Anwendungsbereich

Dracowol HA eignet sich zur Herstellung von Hanflaminaten, aber auch als Laminierharz für Glas- und Kohlefaserverbunde.

Tabelle 1: Beispiele für Massen- und Mischungsanteile

Rezeptur	Mischungsverhältnisse nach Masse			Mischungsverhältnisse in %	Verbrauch in kg/m ²	
	A	B	C	(A+B) : C : D : E : F	A+B+C ¹⁾	A+B ¹⁾
1	1,7	1	0	72 : 0 : 28	---	1,36
2	1,7	1	0,6 _N	62 : 14 : 24	1,6	1,30
3	1,7	1	2,0 _N	49 : 33 : 18	1,6	1,10
4	1,7	1	1,0 _R	56 : 22 : 22	1,6	1,20
5 (P 37)	2,6	1	0	50 : 50		
6	3,15	1	0	50 : 50		

A: Epoxid, B: Härter, C: Füllstoff, mit N für Calciumhydrogenphosphat bzw. R für Roggenmehl, D: Hanf
E: Kork, F: Glasvlies

¹⁾ bei 0,2 cm Schichtdicke

Verarbeitungshinweise

Die Komponenten A und B bzw. A + C und B werden ca. 10 Minuten mit einem langsam laufenden Rührwerk mit ca. 300 U/min in einem Mischgefäß zusammengerührt.

Die Farbe der Mischung schlägt dabei von rein weiß auf beige um. Erst danach werden die Füllstoffe zugerührt.

Das Ausbringen der Laminiermasse erfolgt mit den dafür üblichen Geräten und Verfahren.

Die Verarbeitungstemperatur sollte zwischen $12 < T_A \leq 30$ °C liegen, günstig sind 20 °C.

Glasvlies auf Epoxidharz verträgliche Schlichte prüfen!

Gelcoat freies Arbeiten durch Phosphat gefüllte Epoxide möglich.

Gelcoatüberzüge möglich

Tabelle 2: Eigenschaften der Mischungen

Eigenschaften				
Merkmal	Einheit	Wert	Messverfahren	
Stockpunkt 1 2 3	°C	- 1 -10 - 5	Hausvorschrift	
Viskosität 1 bei 23 °C 2 3		1018 --- pastös		DIN 53 019
Spez. Gewicht 1 2 3 4		1,10 1,23 1,29 1,26		
Topfzeit bei 23 °C Rezeptur 1 - 6 (1,5 kg Ansatz)	min	55	Anwendung	
Aushärtezeit bei 20 – 30 °C mit Katalysator	h	12 – 24 2	Anwendung	
Druckfestigkeit	N/mm ²	in Arbeit	---	
Härte	Shore D	> 60	DIN 53 505	
Biegezugfestigkeit ohne Hanf	N/mm ²	27	DIN 51 290	
Haltbarkeit Komp. A B C	Monate	24 ca. 6 beliebig	bei 20 °C in PE- Behältern	

Besondere Merkmale

Die Produkte zeichnen sich durch nachfolgende besonderen Eigenschaften aus:

- farblos bzw. weiß oder beige für gefüllte Lamine
- prinzipiell kalthärtend, Schnellhärtung bei 100 °C in ca. 5 – 7 Minuten bzw. mit Katalysator 2 h
- nicht (gen)toxisch
- geruchlos, VOC - frei
- lebensmitteltauglich

Tabelle 3: Lamineigenschaften

Material: 36 % Naturfasern, 44 % Harz, 20 % Füllstoff

Merkmal	Einheit	Wert	Norm	Prüfmethode
Höchstbiegekraft a b	N	263 280	> 180	DIN/EN 310
Biegefestigkeit a b	N/mm ²	51,3 61,8	65 ± 15 50 ± 15	DIN/EN 310
Schlagzähigkeit a b	mJ/mm ²	17,49 18,97	10 - 12	DIN/EN ISO 179
Biege-E-Modul a b	N/mm ²	2468 2725	> 3000	DIN/EN 310
Bruchdehnung	%	3,64	≥ 1	DIN/EN ISO 527-4
Zugversuch	N/mm ²	30,1	≥ 30	DIN/EN ISO 527-4
a längs b quer				

Chemikalienbeständigkeit von Laminaten

Chemikalienbeständigkeit

Agenz	Befund	Agenz	Befund
Lösungsmittel Benzin (Bio)Diesel Methanol, Ethanol Aceton	k. B. k. B. Anquellung Anquellung	wässrige Lösungen Natriumchlorid 3 % Natriumchlorid gesättigt Calciumchlorid gesättigt	k. B. k. B. k. B.
konz. Säuren Salzsäure Phosphorsäure Ameisensäure Essigsäure Schwefelsäure Salpetersäure	k. B. k. B. k. B. k. B. oxydativer Angriff oxydativer Angriff	Laugen Natronlauge Kalilauge	langsame Verseifung langsame Verseifung

k. B. kein Befund

Arbeitssicherheit

- bei Verarbeitung Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.
- bei bestimmungsgemäßem Gebrauch keine weiteren Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.
- verunreinigte Flächen mit Vliespapier vorreinigen und anschließend mit Aceton getränkten Tuch säubern.
- kontaminierte Körperteile mit Wasser und Seife waschen

Reinigung von Werkzeugen und Geräten

- Reste von Polymermischungen zunächst mit trockenem Vliespapier abwischen.
- danach mit Aceton feucht die kontaminierten Oberflächen nachreinigen.

Entsorgung

Rückstände können zerkleinert und verbrannt werden.

Sofern nicht ausdrücklich schriftlich etwas Anderweitiges vereinbart wird, kann keinerlei Garantie für die Eignung des Materials für einen bestimmten Anwendungszweck und keine Verpflichtung oder Haftung für darin enthaltene Anwendungshinweise übernommen werden. Es ist Sache des Käufers, ausreichend zu prüfen, ob das Material sich für seine Zwecke eignet, und das volle Risiko für die Verwendung des Materials zu übernehmen.

Dracosa AG

ChemiePark Bitterfeld/Wolfen
Areal A, Gebäude 0232
OT Wolfen
Kunstseidestrasse 6
D-06766 Bitterfeld-Wolfen

Telefon: + 49 (0) 3494 63 83 60
Telefax: + 49 (0) 3494 63 83 48
Email: info@dracosa.de
Web: www.dracosa.de

B. Flame Retardants

Flame retardants are materials or substances that inhibit or slow down the growth of a fire.

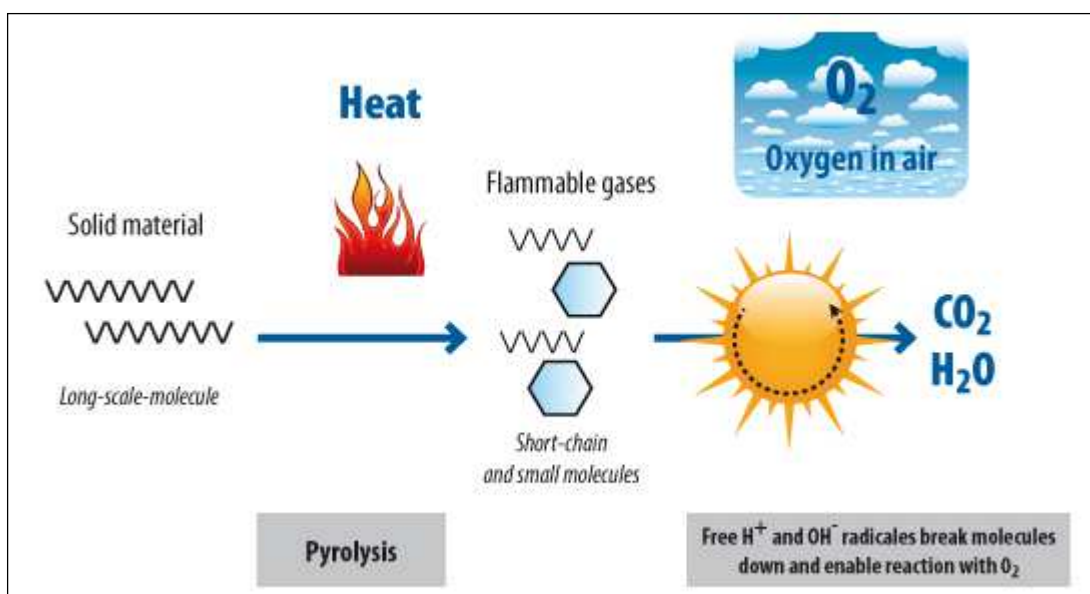
There are incorporated in different materials to reduce the risk of fire either by providing increased resistance to ignition, acting to slow down combustion and thereby delay the spread of flames: they save lives, prevent injuries and property losses, and contribute to protecting the environment.

Solid materials do not burn directly, they must first be decomposed by heat (pyrolysis) to release flammable gases. Later visible flames appear when these flammable gases burn with the oxygen in the air. If solid materials do not break down into gases, then they will only smoulder slowly and often self extinguish, particularly if they char and form a stable carbonaceous barrier which prevents access of the flame to the underlying material.

However, even materials such as wood do in fact burn vigorously, because once ignited the heat generated breaks down long-chain solid molecules into smaller molecules which transpire as gases.

The gas flame itself is maintained by the action of high energy radicals (that is H^\bullet and OH^\bullet in the gas phase) which decompose molecules to give free carbon which can react with oxygen in air to burn to CO_2 , generating heat energy.

By their chemical and/or physical action, flame retardants prevent or even suppress the process of combustion during a particular phase of the fire cycle. This can be either during heating, ignition, flame spread or decomposition (pyrolysis).



Burning development

Basic modes of action of flame retardants:

- Chemical action of flame retardant (most effective).

-Reaction in the gas phase.

The free radical mechanism of the combustion process which takes place in the gas phase is interrupted by the flame retardant. The exothermic processes are thus stopped, the system cools down, and the supply of flammable gases is reduced and eventually completely suppressed.

-Reaction in the condensed phase.

The flame retardant builds up a char layer, smothering the material and inhibiting the oxygen supply, thereby providing a barrier against the heat source or already ignited flame from another source.

- Physical action of flame retardants (less effective).

-Cooling. The additive or chemically-induced release of water, cools the underlying substance to a temperature that is unable to sustain the burning process

-Coating. The substance is shielded with either a solid or gaseous layer, protecting it against the heat and oxygen required for combustion to take place

-Dilution. The incorporation of inert additives which evolve inert gases on decomposition dilutes the fuel in the solid and gaseous phases so that the lower ignition limit of the gas mixture is not exceeded.

The flame retardants additives that will be used in this project belong to the following families.

Actions of different flame retardant classes

- Phosphorous flame retardants (APP)

The class of phosphorus-containing flame retardants covers a wide range of inorganic and organic compounds and includes both reactive (chemically bound into the material) and additive (physically integrated into the material) compounds. They have a broad application field and offer very good fire safety performance.

The most important are: phosphate esters, phosphonates, red phosphorous and ammonium

polyphosphate.

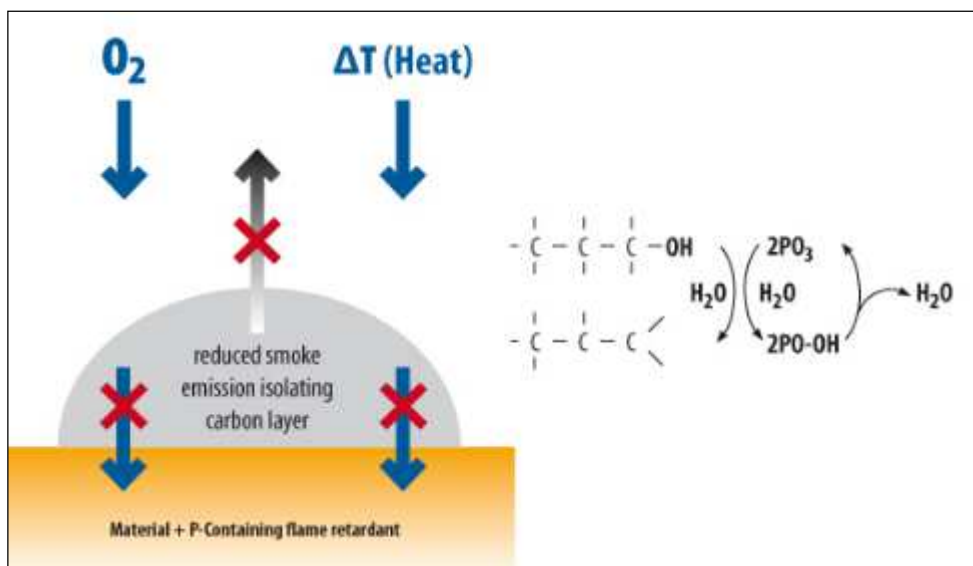
Phosphorus-containing flame retardants act efficiently in the solid phase of burning materials in these ways.

-When heated, the phosphorus reacts to give a polymeric form of phosphoric acid. This acid causes the material to char, forming a glassy layer, and so inhibiting the “pyrolysis” process (break down and release of flammable gases), which is necessary to feed flames. By this mode of action the amount of fuel produced is significantly diminished, because char rather than combustible gas is formed.

-The intumescent char plays a specific role in the flame retardant process. It acts as a two-way barrier, both hindering the passage of the combustible gases and molten polymer towards the flame and shielding the polymer from the heat of the flame.

Phosphorous flame retardants are thus able to offer specific performance properties, depending on the required fire performance, processing conditions and mechanical properties of the material.

Certain products contain both phosphorus and chlorine, bromine or nitrogen, thus combining the different flame retarding mechanisms of these elements. They are widely used in standard and engineering plastics, polyurethane foams, thermosets, back coating and textiles.



Phosphorus flame retardant mechanism.

- Inorganic flame retardants (ATH, EG)

The inorganic compounds used include metal oxides, hydroxides, borates, stannates (aluminium

and magnesium hydroxides, antimony oxides, zinc borate and stannate), inorganic phosphorus compounds (red phosphorus and ammonium polyphosphate) and graphite.

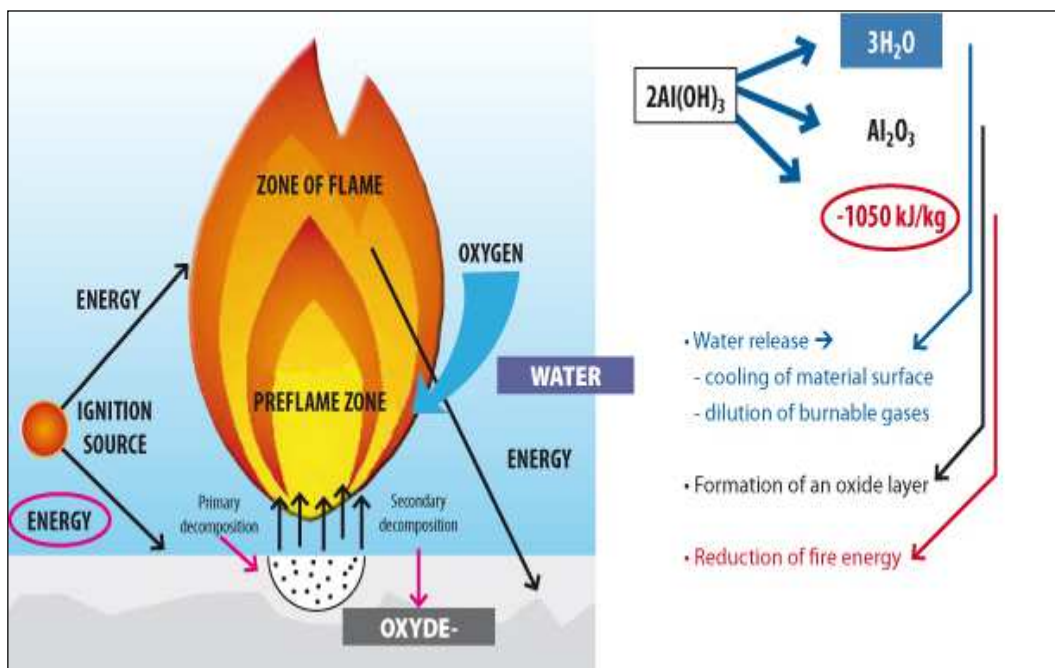
Those used as flame retardants, mainly aluminium and magnesium hydroxides, interfere with the burning process through three main physical processes:

- Release of inert gases such as water vapour, which dilute the fuel/oxygen mix thus preventing the exothermic radical reaction from taking place in the combustion zone.
- Energy absorption through endothermic decomposition (reducing energy available for fire spread) thereby contributing to cooling and retardation of the pyrolysis process.
- Production of a non-flammable and resistant layer on the surface of the material, (protective char layer) reducing the release flammable gases by the polymer and the energy transfer to the polymer, which sustains pyrolysis.

Inorganic flame retardants are used to achieve fire safety in plastics, foams, natural and man-made textiles, wood and timber products.

Their mechanisms are, however, of a relatively low efficiency and the products often have to be used in relatively large concentrations, or more usually, in combination with other types of flame retardants.

Specific application forms of these products (for example, within organic coatings) can enable such high concentrations to be added to plastics without modifying their performance properties.



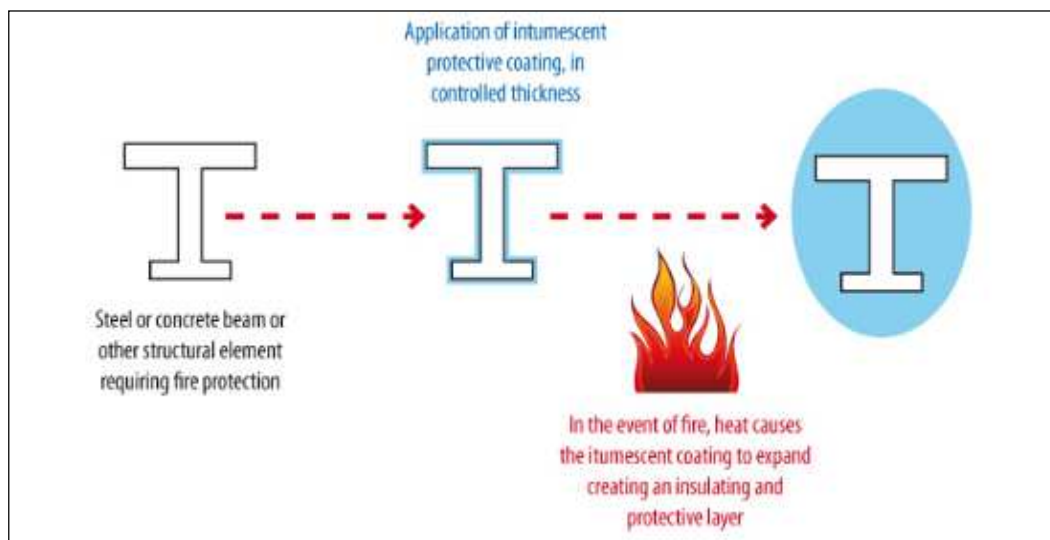
Phosphorus flame retardant mechanism.

Intumescent coatings (ATH, APP, EG)

Intumescent coatings are fire protection systems which are used to protect materials such as wood or plastic from fire (prevent burning), but also to protect steel and other materials from the high temperatures of fires (thus preventing or retarding structural damage during fires). The coatings are made of a combination of products, applied to the surface like a paint, which are designed to expand to form an insulating and fire-resistant covering when subject to heat.

The products involved contain a number of essential interdependent components:

- Spumific compounds, which (when heated) release large quantities of non-flammable gas (such as nitrogen, ammonia, CO_2).
- A binder, which (when heated) melts to give a thick liquid, thus trapping the released gas in bubbles and producing a thick layer of froth.
- An acid source and a carbon compound. On heating, the acid source releases phosphoric, boric, or sulphuric acid, which chars the carbon compound (mechanism described under phosphorus flame retardants above) causing the layer of bubbles to harden and producing a fire-resistant barrier. Often the binder can also serve as the carbon compound.



Phosphorus flame retardant mechanism.



European Flame Retardants Association

Sector Group Manager :

Dr Philippe Salemis
Director, Flame Retardants – Cefic
psa@cefic.be



EFRA is a Sector Group of Cefic,
The European Chemical Industry Council

Avenue E. van Nieuwenhuyse 4
B - 1160 Brussels - Belgium
Tel: +32 2 676 74 36
Fax: +32 2 676 73 01
efra@cefic.be

FLAME RETARDANTS FACT SHEET

Aluminium Hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

SUMMARY PROFILES

Aluminium hydroxide (herein referred to as ATH) is a white crystalline powder manufactured from bauxite by a chemical process known as Bayer-Process.

CAS-No. 21645-51-2 ; EINECS No. 244-492-7.

ATH is associated with minor amounts of soda, derived from the production process, partly bound within the crystals. Flame-retardant ATH grades contain trace amounts (ppm) of elements like Ca, Mg, Zn, Ti, V, Mn, Fe, and Si.

APPLICATIONS

ATH is used as flame retardant in plastics, paints, adhesives, sealants and rubber. It is also used as pigment in paper, paper coating, industrial coatings and water based paints. ATH is as well used in toothpastes as polishing agent, as raw material for catalysts and for the production of different aluminium compounds.

By far more ATH is transferred to aluminium oxide by calcination. Most of this is processed as "smelter grade alumina" for the manufacture of aluminium metal by electrolyses. Speciality grades of aluminium oxide are used as raw material in ceramics, refractory and polishing agents.

ENVIRONMENTAL / HEALTH ASPECTS

The handling of ATH is uncritical but as in the case of handling fine particle sized powder in general protective clothing, safety glasses and dust masks are recommended when dust occurs.

ATH is virtually insoluble in water over a broad pH-range of 3,5 – 10,5. Only 1,5 mg/l are soluble at pH 7 and 20°C. This value corresponds to 0,5 mg/l of metal ions (Al^{3+}).

Due to this insolubility ATH shows no aquatic toxicity:

Fish	LC50 > 10 g/l
Daphnie	EC50 > 10 g/l

Aluminium ions present in natural waters are either caused by natural aluminium sources or by soluble aluminium compounds such as aluminium sulphates, used in waste water treatment. ATH is no significant source of aluminium ions in the environment.

Acute toxicity:

Oral, Rat LD50 > 5000 mg/kg

Aluminium Hydroxide (con't)

BENEFITS

Due to industrial scale production ATH is available in large quantities, inexpensive, non toxic and environmentally friendly.

As flame retardant filler ATH replaces the burnable organic/polymeric matrix. ATH retards a fire due to its endothermic decomposition to aluminium oxide and water. This process consumes energy, dilutes burnable gases and builds up a protective layer of oxide against energy and oxygen ingress and makes ATH a very effective flame retardant for many applications.

ATH is also used as an inert pigment filler in paper, paints, resins and coating, where its high whiteness, and depending on the application its opacity or translucency is crucial.

Of minor importance by volume are applications as polishing agent in toothpastes and pharmaceutical applications, where the crystalline ATH may replace the gel-type ATH.

MANUFACTURERS / REFERENCES

EFRA – European Flame Retardant Association, Dr B. Dero, at Cefic, Avenue E. Van Nieuwenhuysse, 4, Bte 2, B-1160, Brussels. Tel: +32 2 676 72 59; Fax: +32 2 676 73 92; e-mail: bde@cefic.be; www.cefic-efra.org

Albemarle ; Kölner Strasse 110; D-50127 Bergheim; Germany; Tel. +49 (0) 2271 9020; Fax +49 (0) 2271 902710; www.martinswerk.de

Nabaltec GmbH; Alustrasse 50-52; D-92421 Schwandorf; Germany; Tel. +49 (0) 9431 52458; Fax +49 (0) 9431 61557; www.nabaltec.de

Disclaimer: This information was compiled with great care and scrutiny – it reflects the current knowledge about this product at the time of completion of this record. This fact sheet is meant to provide users of the product and all interested parties information on health, environmental and regulatory issues. However, this is no replacement for a safety data sheet or any other legally required document. Furthermore, these data do not represent a specification of any commercial product.

Reflamal**1. Bezeichnung des Stoffs bzw. des Gemischs und des Unternehmens:**

Handelsname: Reflamal
(Typ S2/S3/S4/S20/S30)
Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird:
Relevante identifizierte Verwendungen: Flammschutzmittel
Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstellt:
Adresse der Hersteller/Lieferant:

Lieferant:
WTH Walter Thieme Handel GmbH
Bremervörder Str. 38
D-21682 Stade
Tel: 04141-5292-0
Fax: 04141-5292-29
04141-5292-0
04141-5292-0
sdb_info@umco.de

Auskunftgebender Bereich/Telefon:
Notfallauskunft/Notfallnummer:
Auskünfte zum Sicherheitsdatenblatt:

2. Mögliche Gefahren:

Einstufung des Stoffs oder Gemischs:
Hinweise zur Einstufung:
Das Produkt entspricht nicht den Kriterien für die Einstufung und Kennzeichnung gemäß Richtlinie 1999/45/EG.

3. Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteile:

Chemische Charakterisierung: Aluminiumhydroxid
Stoff-/Produktidentifikation:
CAS-Nr.: 21645-51-2
EG-Nr.: 244-492-7

4. Erste-Hilfe-Maßnahmen:

Allgemeine Hinweise:
Bei anhaltenden Beschwerden Arzt hinzuziehen.
Nach Einatmen:
Für Frischluft sorgen. Bei Beschwerden ärztlicher Behandlung zuführen.
Nach Hautkontakt:
Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
Nach Augenkontakt:
Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen.

5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung:

Geeignete Löschmittel:
Produkt selbst brennt nicht; Löschmaßnahmen auf Umgebungsbrand abstimmen.
Besondere Schutzausrüstung für die Brandbekämpfung:
Explosions- und Brandgase nicht einatmen.

6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung:

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen:
Schutzvorschriften (siehe Kapitel 7 und 8) beachten. Staubbildung vermeiden.
Umweltschutzmaßnahmen:
Nicht in die Kanalisation/Oberflächenwasser/Grundwasser gelangen lassen.
Verfahren zur Reinigung/Aufnahme: mechanisch aufnehmen

Fortsetzung Seite 2

Reflamal**7. Handhabung und Lagerung:****Handhabung**

Hinweise zum sicheren Umgang:

Für gute Raumbelüftung sorgen, gegebenenfalls Absaugung am Arbeitsplatz.
 Staubbildung vermeiden.

Lagerung

Anforderung an Lagerräume und Behälter:

keine besonderen Maßnahmen erforderlich.

Weitere Angaben zu den Lagerbedingungen:

Behälter trocken und dicht geschlossen halten.

VCI-Lagerklasse:

10 - 13 sonstige Flüssigkeiten und Feststoffe (nicht LGK 1-8)

8. Begrenzung und Überwachung der Exposition/persönliche Schutzausrüstung:**Expositionsgrenzwerte:**

Aluminiumhydroxid

CAS-Nr.: 21645-51-2

EG-Nr.: 244-492-7

DPG: 1,5 mg/m³ als alveolengängige Fraktion4,0 mg/m³ als einatembare Fraktion

Aluminium-, Aluminiumoxid-, Aluminiumhydroxid- haltige Stäube

Persönliche Schutzausrüstung:**Atemschutz:**

Bei Überschreitung der Arbeitsplatzgrenzwerte muss ein geeignetes

Atemschutzgerät getragen werden. Kurzzeitig Filtergerät, Filter P2

Handschutz:

Bei intensiven Kontakt Schutzhandschuhe verwenden (DIN EN 374). Der Schutzhandschuh sollte in jedem Fall auf seine arbeitsplatzspezifische Eignung (z.B. mechanische Beständigkeit, Produktverträglichkeit, Antistatik) geprüft werden. Anweisungen und Informationen des Handschuhherstellers zur Anwendung, Lagerung, Pflege und zum Austausch der Handschuhe befolgen. Die Schutzhandschuhe sollen bei Beschädigung oder ersten Abnutzungserscheinungen sofort ersetzt werden. Arbeitsvorgänge so gestalten, dass nicht dauernd Handschuhe getragen werden müssen.

Augenschutz:

Schutzbrille (DIN EN 166)

Körperschutz:

Chemie übliche Arbeitskleidung

Allgemeine Schutz- und Hygienemaßnahmen:

Nach der Arbeit und vor Pausen Hände und Gesicht reinigen. Bei der Arbeit nicht Essen und Trinken - Nicht Rauchen. Staub nicht einatmen.

9. Physikalische und chemische Eigenschaften**Allgemeine Angaben:**

Form: Pulver

Farbe: weiß bis gräulich

Geruch: geruchlos

Wichtige Angaben zum Gesundheits- und Umweltschutz sowie zur Sicherheit:

Siedepunkt: 2700 °C

Schmelzbereich: 200 °C

Flammpunkt: nicht verfügbar

Dichte (bei 20 °C): 2,42 g/cm³

Wasserlöslichkeit (bei 20 °C): unlöslich

10. Stabilität und Reaktivität:

Zu vermeidende Bedingungen: keine gefährliche Reaktion bekannt

Gefährliche Zersetzungsprodukte: keine gefährliche Zersetzungsprodukt bekannt

Thermisch Zersetzung:

keine Zersetzung bei bestimmungsgemäßer Verwendung

Fortsetzung Seite 3

Reflamal**11. Toxikologische Angaben:**

Erfahrungen aus der Praxis:

Wiederholte und langandauernde Exposition bei hohen Staubkonzentrationen kann zu Reizungen der Atemwege führen. Augenkontakt kann durch mechanische Einwirkung (Staub) zu Reizungen führen.

Sonstige Angaben (Kapitel 11.) :

Toxikologische Daten liegen nicht vor.

12. Umweltspezifische Angaben:

Andere schädliche Wirkungen:

Ökologische Daten liegen nicht vor.

13. Hinweise zur Entsorgung:

Produkt:

Die Zuordnung einer Abfallschlüsselnummer gemäß europäischem Abfallkatalog (AVV) ist in Absprache mit dem regionalen Entsorger vorzunehmen.

Verpackung:

Verpackungen müssen restentleert werden und sind in Übereinstimmung mit den gesetzlichen Vorschriften einer ordnungsgemäßen Entsorgung zuzuführen. Nicht restentleerbare Verpackungen sind in Abstimmung mit dem regionalen Entsorger zu entsorgen.

14. Angaben zum Transport:

Sonstige Angaben (Kapitel 14.):

Das Produkt unterliegt nicht den nationalen und internationalen Transportvorschriften für Straße, Schiene, See und Luft.

15. Rechtsvorschriften:

Richtlinie 96/82/EG zur Beherrschung der Gefahren bei schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen (Störfall-Verordnung)

Bemerkung: Anhang I, Teil 1 + 2: nicht genannt. Bezüglich eventuell entstehender Zersetzungsprodukte siehe Kapitel 10.

Nationale Vorschriften:

Wassergefährdungsklasse

Klasse: nwg

Quelle: Einstufung gemäß VwVwS

16. Sonstige Angaben:

Änderungen gegenüber der letzten Version V00-00:

Änderungen/Textergänzungen:

Änderungen im Text sind am Seitenrand <= gekennzeichnet.

Datenquellen, die zur Erstellung des Datenblattes verwendet wurden:

EG Richtlinie 67/548/EG bzw. 99/45/EG in der jeweils gültigen Fassung

Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) in der jeweils gültigen Fassung

EG Richtlinie 2000/39/EG, 2006/15/EG in der jeweils gültigen Fassung

Nationale Luftgrenzwertlisten der jeweiligen Länder in der jeweils gültigen Fassung

Transportvorschriften gemäß ADR, RID, IMDG, IATA in der jeweils gültigen Fassung

Datenquellen, die zur Ermittlung von physikalischen, toxikologischen und ökotoxikologischen Daten benutzt werden, sind direkt in den jeweiligen Kapiteln angegeben

Fortsetzung Seite 4

Reflamal

16. Sonstige Angaben (Fortsetzung):

Datenblatt ausstellender Bereich:

UMCO Umwelt Consult GmbH

Georg-Wilhelm-Str. 183 b

D-21107 Hamburg

tel.: 040-4192-13-00; Fax: 040-4192-1357; umco@umco.de

Relevante R-Sätze (Kapitel 3):

k e i n e

Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und Erfahrungen. Das Sicherheitsdatenblatt beschreibt Produkte im Hinblick auf Sicherheitserfordernisse. Die Angaben haben nicht die Bedeutung von Eigenschaftszusicherungen.





European Flame Retardants Association

Sector Group Manager :

Dr Philippe Salemb
Director, Flame Retardants – Cefic
psa@cefic.be



EFRA is a Sector Group of Cefic,
The European Chemical Industry Council

Avenue E. van Nieuwenhuysse 4
B - 1150 Brussels - Belgium
Tel: +32 2 676 74 38
Fax: +32 2 676 73 01
efra@cefic.be

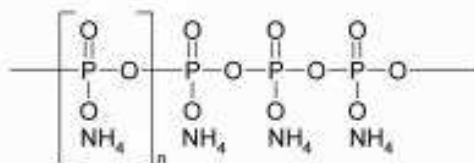
FLAME RETARDANTS FACT SHEET

Ammonium polyphosphate (APP)

SUMMARY PROFILES

Ammonium polyphosphate is an inorganic salt of polyphosphoric acid and ammonia. The chain length n of this polymeric compound is variable and can be greater than 1 000. Short and linear chain APPs ($n < 100$) are more water sensitive (hydrolysis) and less thermally stable than longer chain APPs ($n > 1 000$), which show a very low water solubility (< 0.1 g/ 100 ml).

Chemical Formula and structure: $[\text{NH}_4 \text{PO}_3]_n$



APP is a stable, non-volatile compound. In contact with water APP will slowly hydrolyse to monoammonium phosphate (ortho phosphate). Higher temperatures and prolonged exposure to water will accelerate the hydrolysis. Long chain APP starts to decompose at temperatures above 300 °C to polyphosphoric acid and ammonia. Short chain APP will begin to decompose at temperatures above 150 °C.

APPLICATIONS

- ♦ Fire protective coatings and paints for steel or wood (unsaturated polyester resins, epoxy resins)
- ♦ Plastics in public transports, automotive and electronics (polyurethane, polyolefines, others)
- ♦ Textiles and paper

There are different ways of combining APP with other materials, which should be flame retarded. It can be easily dispersed in solvent or water based resins. It is used in emulsion for coatings or paints. APP can also be integrated in cured resins or plastic materials, which are made by injection moulding.

APP-based flame-retardants have been known and used worldwide since the early sixties. The mode of action is based on the decomposition of APP to polyphosphoric acid and ammonia. A charred surface layer is formed from the thermal degradation products of APP and the flame retarded polymer which prevents further flame spread.

Under ambient conditions APP remains in solid matrices without migration or evaporation.

ENVIRONMENTAL / HEALTH ASPECTS

Health:

Phosphates are essential in human physiology. Many polyphosphates (salts of Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ...) are used as food additives or in mineral enrichment.

Ammonium polyphosphate, phosphoric acid and its salts are **Generally Recognised As Safe** by the US Food and Drug Administration as a food additive. In Germany the BgVV¹ (regulatory authority) also approves the use of APP in food contact materials. Water soluble forms of APPs are approved for use in food as a sequesterant and emulsifier (JECFA 1982)².

APP has **no acute toxicity** to mammalian species, neither by oral, dermal or inhalation exposure. In 1982, the World health Organisation Expert Committee set an Acceptable Daily Intake (ADI), expressed as a Maximum Tolerable Intake (MTDI) for APP of 70 mg/kg/d. This very high figure is an expression of the safety of APP. It is also not classified as a skin or eye irritant. There are no indications of allergic reactions or a mutagenic potential.

Environment:

APP is **not classified as a dangerous substance** according to the EU Dangerous Substance Directive 67/548/EEC and therefore does not have to be labelled as a hazardous material. There are no restrictions on APP in current eco label schemes.

Ammonium polyphosphate can be seen as a typical nitrogen-phosphorus fertilizer. Environmental concerns would be only justified, if large amounts of APP were spilt into aquatic environments. There it would cause eutrophication. In contact with water slow hydrolysis with release of ammonium orthophosphate will occur. The hydrolysis rate is increased by high temperatures and prolonged exposure to water. Ammonium ortho phosphate is a fertilizer and is only of concern if large quantities cause eutrophication in water.

In the unlikely contact with strong bases, APP as well as ammonium orthophosphate will release ammonia. **Adverse short or long term effects to the environment are highly unlikely.**

Some experimental studies show that e.g. polypropylene and polyurethane containing APP can be recycled^{3,4}

BENEFITS

- ♦ APP is an inorganic polymer, which is a non-toxic, environmentally friendly flame retardant.
- ♦ APP is a highly effective flame retardant used in intumescent systems (protective layers by foaming).
- ♦ The flame retarding effect of APP prevents the outbreak of large fires from small ignition sources
- ♦ APP avoids the formation of greater amounts of toxic smoke and heat.
- ♦ Substantial harm to human beings, buildings, etc. can be prevented.

Mode of action:

When materials with APP are exposed to an accidental fire or heat, the flame retardant starts to decompose mainly to polymeric phosphoric acid, phosphorous oxides and ammonia. By dehydration of the substrates or synergists (polyols, carbohydrates) carbon foam is built up on the surface against the heat source (charring). The carbon barrier acts like an insulation layer and further decomposition of the material can be prevented.

Ammonium polyphosphate (con't)

ISSUES

USA:

The National Research Council has declared APP as safe for use in residential furniture⁵.

MANUFACTURERS / REFERENCES

EFRA

European Flame Retardants Association
Dr. Brigitte Dero
Sector Group Manager
European Chemical Industry Council (Cefic)
Av. E. Van Nieuwenhuysse 4
B - 1160 Brussels
Tel : + 32 2 676 7259
Fax: + 32 2 676 7392
Website: <http://www.cefic-efra.com>

MANUFACTURERS:

Albemarle Europe sprl

Parc Scientifique Einstein
Rue du Bosquet, 9
1348 Louvain-la-Neuve
Belgium
Tel: +32 10 48 17 15
Fax: +32 10 48 17 39
Website: www.albemarle.com

Budenheim Iberica

Extramuros S/N
Zaragoza
E- 50784 La Zaida
Telephone: +34 976 17 84 12
Fax: +34 976 17 87 51
Website : <http://www.budenheim.es>

Clariant

Pigments and Additives Division
Industriestrasse 1
D-50354 Huerth
Telephone: +49 2233 48 61 14
Fax: +49 2233 412 36
Website: www.exolit.com

Rhodia Consumer Specialities Ltd.

Flame Retardants
210-222 Hagley Road West
Oldbury
UK-West Midlands B68 0NN
Telephone: +44 121 420 51 26
Fax: +44 121 420 55 45
Website: <http://www.rhodia.com>

MANUFACTURERS / REFERENCES (CON'T)

REFERENCES:

- 1) BGVV: <http://www.bgvv.de>
- 2) JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). 1982, Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series, No. 683.
- 3) Nass, B., et al., Halogenfree flame retardant for polypropylene. Kunststoffe Plast Europe, 87, p. 1000, August 1997
- 4) Urethanes Technology, Dec.98/Jan.99, p. 28
- 5) National Research Council: Toxicological Risks of Selected Flame Retardants. Washington DC, 2000, ISBN 0-309-07047-3, p. 273-290

Disclaimer: This information was compiled with great care and scrutiny – it reflects the current knowledge about this product at the time of completion of this record. This fact sheet is meant to provide users of the product and all interested parties information on health, environmental and regulatory issues. However, this is no replacement for a safety data sheet or any other legally required document. Furthermore, these data do not represent a specification of any commercial product.

WTH-APP Ammoniumpolyphosphat**1. Bezeichnung des Stoffes/der Zubereitung und des Unternehmens:**

Handelsname: WTH-APP Ammoniumpolyphosphat
(Typ: 201/202/203/204/1301/1302/IFR/101L/102) ➔

Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemische und Verwendungen, von denen abgeraten wird:

Relevante identifizierte Verwendungen: Flammschutzmittel
Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstellt
Adresse der Hersteller/Lieferant:

Lieferant:
WTH Walter Thieme Handel GmbH
Bremervörder Str. 38
D-21682 Stade
Tel: 04141-5292-0
Fax: 04141-5292-29

Auskunftgebender Bereich/Telefon: 04141-5292-0
Notfallauskunft/Notfallnummer: 04141-5292-0
Auskünfte zum Sicherheitsdatenblatt: sdb_info@umco.de

2. Mögliche Gefahren:

Einstufung des Stoffs oder Gemische:
Hinweise zur Einstufung:
Das Produkt entspricht nicht den Kriterien für die Einstufung und Kennzeichnung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP).

3. Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteile:

Chemische Charakterisierung: Ammoniumpolyphosphat
Stoff-/Produktidentifikation:
CAS-Nr.: 68333-79-9
EG-Nr.: 269-789-9

4. Erste-Hilfe-Maßnahmen

Allgemeine Hinweise:
Bei anhaltenden Beschwerden Arzt hinzuziehen. Beschmutzte, durchtränkte Kleidung wechseln.
Nach Einatmen:
Betroffene Person aus der Gefahrenzone bringen. Für Frischluft sorgen.
Nach Hautkontakt:
Bei Berührung mit der Haut mit Wasser abspülen.
Nach Augenkontakt:
Augenlider spreizen, Augen gründlich mit Wasser spülen (15 Min.)
Nach Verschlucken:
Sofort ärztlichen Rat einholen. Mund gründlich mit Wasser spülen.
Bewussten Personen darf nichts eingeatmet werden.

5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung

Geeignete Löschmittel: Verträglich mit allen gängigen Löschmitteln.
Aus Sicherheitsgründen ungeeigneten Löschmittel: Wasservollstrahl
Besondere Gefährdungen durch den Stoff oder die Zubereitung selbst, durch die Verbrennungsprodukte oder durch beim Brand entstehende Gase:
Bei Brand kann freigesetzt werden: CO₂, CO
Besondere Schutzausrüstung für die Brandbekämpfung:
Umluftunabhängiges Atemschutzgerät verwenden. Schutzanzug tragen.
Sonstige Angaben: Gefährdete Behälter bei Brand mit Wasser kühlen.

Fortsetzung auf Seite 2

WTH-APP Ammoniumpolyphosphat**6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung**

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen:

Schutzvorschriften (siehe Kapitel 7 und 8) beachten.

Umweltschutzmaßnahmen:

Nicht in die Kanalisation/Oberflächenwasser/Grundwasser gelangen lassen.

Nicht in den Untergrund/Erdreich gelangen lassen

Verfahren zur Reinigung/Aufnahme:

Mechanisch aufnehmen. Das aufgenommene Material gemäß Kapitel „Entsorgung“ behandeln. Staubentwicklung vermeiden.

7. Handhabung und Lagerung

Handhabung:

Hinweise zum sicheren Umgang:

Für gute Raumbelüftung sorgen, gegebenenfalls Absaugung am Arbeitsplatz. Staubbildung und Staubablagerung vermeiden.

Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz:

Hitze- und Zündquellen fernhalten. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen. Beachtung der allgemeinen Regeln des vorbeugenden betrieblichen Brandschutzes

Lagerung:

Anforderung an Lagerräume und Behälter:

Geöffnete Behälter sorgfältig verschließen und aufrecht lagern, um jegliches Austreten zu verhindern. Stets in Behältern aufbewahren, die dem Originalgebinde entsprechen.

Weitere Angaben zu den Lagerbedingungen:

Behälter trocken, dicht geschlossen halten und an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren

VCI-Lagerklasse:

10-13 sonstige Flüssigkeiten und Feststoffe (nicht LGR 1-8)

8. Begrenzung und Überwachung der Exposition/persönliche

Schützausrüstung:

Expositionsgrenzwerte:

TRGS 900: alveolengängige Fraktion 3 mg/m³

TRGS 900: einatembare Fraktion 10 mg/m³

Spitzenbegrenzung: 2 (II)

Persönliche Schutzausrüstung:

Atemschutz:

Bei Überschreitung der Arbeitsplatzgrenzwerte muss ein geeignetes Atemschutzgerät getragen werden. Sind keine Arbeitsplatzgrenzwerte vorhanden, sind bei Bildung von Stäuben ausreichende Atemschutzmaßnahmen zu treffen.

Handschutz:

Bei intensiven Kontakt Schutzhandschuhe verwenden (DIN EN 374). Der Schutzhandschuh sollte in jedem Fall auf seine arbeitsplatzspezifische Eignung (z.B. mechanische Beständigkeit, Produktverträglichkeit, Antistatik) geprüft werden. Anweisungen und Informationen des Handschuhherstellers zur Anwendung, Lagerung, Pflege und zum Austausch der Handschuhe befolgen. Die Schutzhandschuhe sollen bei Beschädigung oder ersten Abnutzungserscheinungen sofort ersetzt werden. Arbeitsvorgänge so gestalten, dass nicht dauernd Handschuhe getragen werden müssen.

Augenschutz: Schutzbrille (DIN EN 166)

Körperschutz: Chemiübliche Arbeitskleidung

Allgemeine Schutz- und Hygienemaßnahmen

Bei der nicht rauchen, essen oder trinken. Von Nahrungsmitteln und Getränken fernhalten. Vor den Pausen und bei den Arbeitsende Hände waschen. Notdusche bereithalten

Fortsetzung auf Seite 3

WTH-APP Ammoniumpolyphosphat**9. Physikalische und chemische Eigenschaften**

Erscheinungsbild:

Form: kristallines Pulver

Wichtige Angaben zum Gesundheits- und Umweltschutz sowie zur Sicherheit:

Zustandsänderungen:

	APP-201	APP-202	APP-203	APP-204	1302
Zersetzungspunkt:	275 °C	300 °C	300 °C	300 °C	275 °C
pH-Wert:	7,4-7	6,5-7,5	7,5-8,5	6,5-7,5	7,4-7
(in 10% Suspension in Wasser)					

10. Stabilität und Reaktivität

Zu vermeidende Bedingungen: Temperaturen > 270 °C

Zu vermeidende Stoffe: keine bekannt

Gefährliche Zersetzungsprodukte:

keine gefährlichen Zersetzungsprodukten bekannt.

Thermische Zersetzung:

keine Zersetzung bei bestimmungsgemäßer Verwendung

11. Toxikologische Angaben:

Akute Toxizität:

Akute orale Toxizität

LD50: > 2000 mg/kg

Spezies: Ratte

Akute dermale Toxizität: keine Daten vorhanden

Akute inhalative Toxizität: keine Daten vorhanden

Reiz-/Ätzwirkung

Reizwirkung an der Haut:

Spezies: Kaninchen

Bewertung: nicht reizend

Reizwirkung am Auge

Spezies: Kaninchen

Bewertung: schwach reizend

Erfahrungen aus der Praxis:

Augenkontakt kann durch mechanische Einwirkung (Staub) zu Reizungen führen. Wiederholte und langandauernde Exposition bei hohen Staubkonzentration kann zu Reizungen der Atemwege führen.

12. Umweltbezogene Angaben:

Mobilität: keine Daten vorhanden

Persistenz und Abbaubarkeit:

Biologische Abbaubarkeit:

potentiell biologisch abbaubar (inherently biodegradable)

Bioakkumulationspotenzial: nicht bioakkumulierbar

Sonstige Angaben:

Produkt nicht unkontrolliert in die Umwelt gelangen lassen

13. Hinweise zur Entsorgung:

Produkt:

Die Zuordnung einer Abfallschlüsselnummer gemäß europäischem Abfallkatalog (AVV) ist in Absprache mit dem regionalen Entsorger vorzunehmen.

Verpackung:

Verpackungen müssen restentleert werden und sind in Übereinstimmung mit den gesetzlichen Vorschriften einer ordnungsgemäßen Entsorgung zuzuführen. Nicht restentleerbare Verpackungen sind in Abstimmung mit dem regionalen Entsorger zu entsorgen.

Fortsetzung Seite 4

WTH-APP Ammoniumpolyphosphat

14. Angaben zum Transport

Sonstige Angaben (Kapitel 14.):

Das Produkt unterliegt nicht den nationalen und internationalen Transportvorschriften für Straße, Schiene, See und Luft.

15. Vorschriften

Vorschriften zu Sicherheit, Gesundheits- und Umweltschutz / spezifische Rechtsvorschriften für den Stoff oder das Gemisch:

EU Vorschriften:

Bemerkung: Anhang I, Teil 1 + 2: nicht genannt. Bezüglich eventuell entstehender Zersetzungsprodukte siehe Kapitel 10.

Nationale Vorschriften:

Wassergefährdungsklasse

Klasse: I

Quelle: Einstufung gemäß VwVwS

16. Sonstige Angaben:

Änderungen gegenüber der letzten Version V02-00:

Änderungen gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008

Änderungen/Textergänzungen:

Änderungen im Text sind am Seitenrand  gekennzeichnet.

Datenquellen, die zur Erstellung des Datenblattes verwendet wurden:

EG Richtlinie 67/548/EG bzw. 99/45/EG in der jeweils gültigen Fassung

Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), 1272/2008 (CLP) in der jeweils gültigen

Fassung

EG Richtlinie 2000/39/EG, 2006/15/EG, 2009/161/EG

Nationale Arbeitsplatzgrenzwertlisten der jeweiligen Länder in der jeweils gültigen Fassung

Transportvorschriften gemäß ADR, RID, IMDG, IATA in der jeweils gültigen

Fassung

Datenquellen, die zur Ermittlung von physikalischen, toxikologischen und Ökotoxikologischen Daten benutzt werden, sind direkt in den jeweiligen Kapiteln angegeben

Datenblatt ausstellender Bereich:

UMCO Umwelt Consult GmbH

Georg-Wilhelm-Str. 183 b

D-21107 Hamburg

tel.: 040-4192-13-00; Fax: 040-4192-1357; umco@umco.de

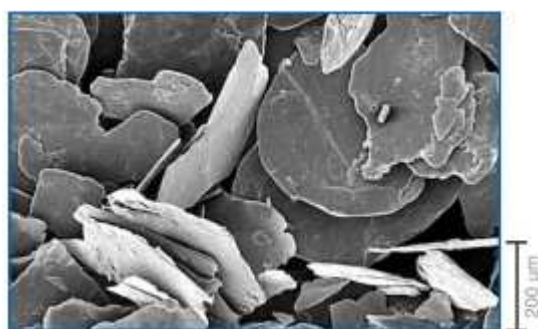
Relevante R-Sätze (Kapitel 3):

k e i n e

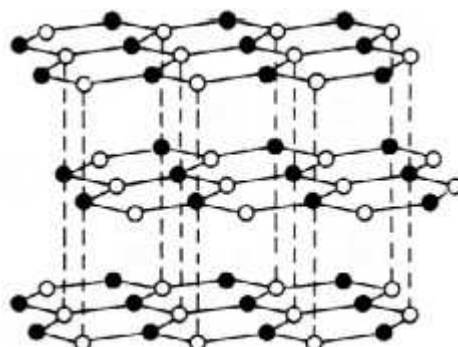
Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und Erfahrungen. Das Sicherheitsdatenblatt beschreibt Produkte im Hinblick auf Sicherheitserfordernisse. Die Angaben haben nicht die Bedeutung von Eigenschaftszusicherungen.

Expandable graphite

Natural graphite is a special form of pure carbon. The basic structure of graphite consists of hexagonal groups of carbon atoms, which form stable planar grids with only weak inter layer bonding. These characteristics are the principal reason for the unique chemical and physical properties of graphite; excellent electrical and thermal conductivity, excellent lubricating properties, high resistance to oxidation particularly at elevated temperatures and the ability of chemical molecules to be intercalated between the graphite layers.

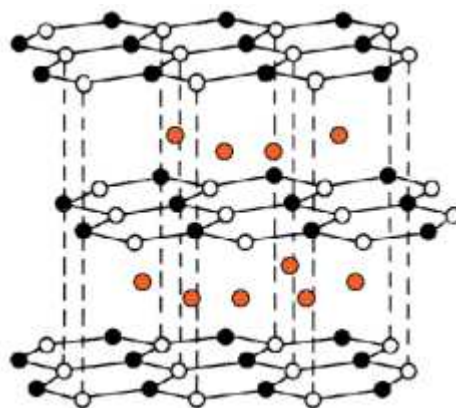


Graphite flakes



Crystal structure of graphite

Expandable graphite is manufactured by the oxidation of graphite flake. Due to the layered structure of graphite, atoms or small molecules can be introduced between the carbon layers (intercalation). During this process a so-called expandable graphite salt or GIC (Graphite Intercalation Compound) is produced. High-grade expandable graphites have a greater proportion of intercalated layers. Usually sulphur or nitrogen compounds are used as intercalation agents.



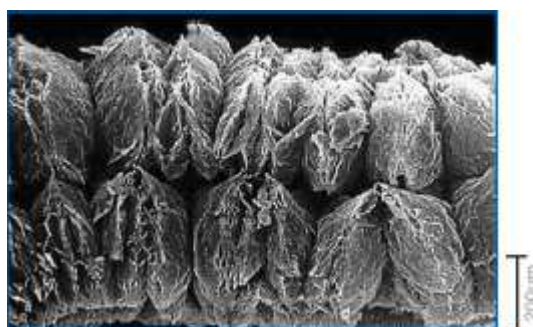
Graphite layer with intercalated molecules

Under the influence of heat the layers separate like an accordion, and the graphite flakes expand. The origin of expansion lies in the vaporization of intercalates.

Depending upon the grade of material, expansion can start at as low as 150°C and can occur suddenly and rapidly. In the case of free expansion the final volume can be several hundred times greater than the initial volume. The expanded graphite flakes are vermiform in appearance and the volume of these “worms” is often a hundred or more times than that of the original graphite.

The properties of expandable graphite, i.e. initial expansion temperature and degree of expansion, are primarily defined by the quality of intercalation. Expansion rate increases as the flake size of the expandable graphite increases and it also depends upon the amount of insertion compound in the layers of graphite.

When expandable graphite expands, covers the entire burning surface by “worm” like structure of expanded graphite. Expanded graphite acts as a char former and also as an insulating agent due to the formation of small air gaps between the graphite layers. It dramatically reduces the heat release, mass loss, smoke generation and toxic gas emission.



Expanded flake

However, all expandable graphite does not act as flame-retardant, only low-temperature expandable graphite acts as flame retardant. The expansion must occur at “critical temperature” where decomposition, exothermal reaction and ignition occur spontaneously. This critical temperature range depends upon the chemical composition of polymer.

Blähgraphit

Das natürliche Mineral Graphit hat eine ausgeprägte Schichtgitterstruktur. Zur Herstellung von Blähgraphit werden in diese Schichten Schwefel- oder Stickstoffverbindungen eingelagert.

Bei Hitzeeinwirkung werden die Graphitschichten schlagartig auseinandergetrieben. Dadurch expandieren die Graphitteilchen auf das Mehrhundertfache ihres ursprünglichen Volumens.

Anwendungen:

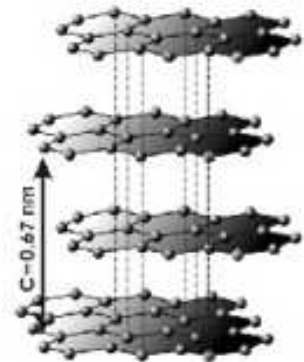
Flammschutz: Der Blähgraphit wird in Kunststoffe oder Beschichtungssysteme eingebracht. Bei Hitzeeinwirkung expandiert der Blähgraphit und bildet eine Intumeszenzschicht auf der Oberfläche. Die Brandausweitung wird verhindert und die Bildung von toxischen Gasen und Rauch signifikant gemindert.

Abdeckmaterial für Metallschmelzen: In der Gießereiindustrie werden Metallschmelzen mit Blähgraphit abgedeckt. Das inerte Material dient dabei zur thermischen Isolierung und als Oxidationsschutz.

Graphitfolien: Nach der Expansion wird der Blähgraphit zwischen Kalandrierwalzen zu Folien gepresst. Diese finden v.a. Anwendung als thermisch und chemisch hochbeständige Dichtungen in der chemischen Industrie oder auch im Elektronik- oder Automotive-Sektor.

Technische Daten unserer Produkte:

- Expansionsrate bis 350 cm³/g
- Starttemperatur 220 °C (auch Produkte mit erhöhter/erniedrigter Starttemperatur lieferbar)
- Kohlenstoffgehalt: 85% bis 99,5%
- Teilchengröße: 80% > 300 µm (auch Produkte mit geringer Teilchengröße lieferbar)
- pH: 3 – 9 (auch pH-stabilisierte Produkte, z.B. mit pH 6-8 lieferbar)



II. Fundamentos y modos de operación de los ensayos.

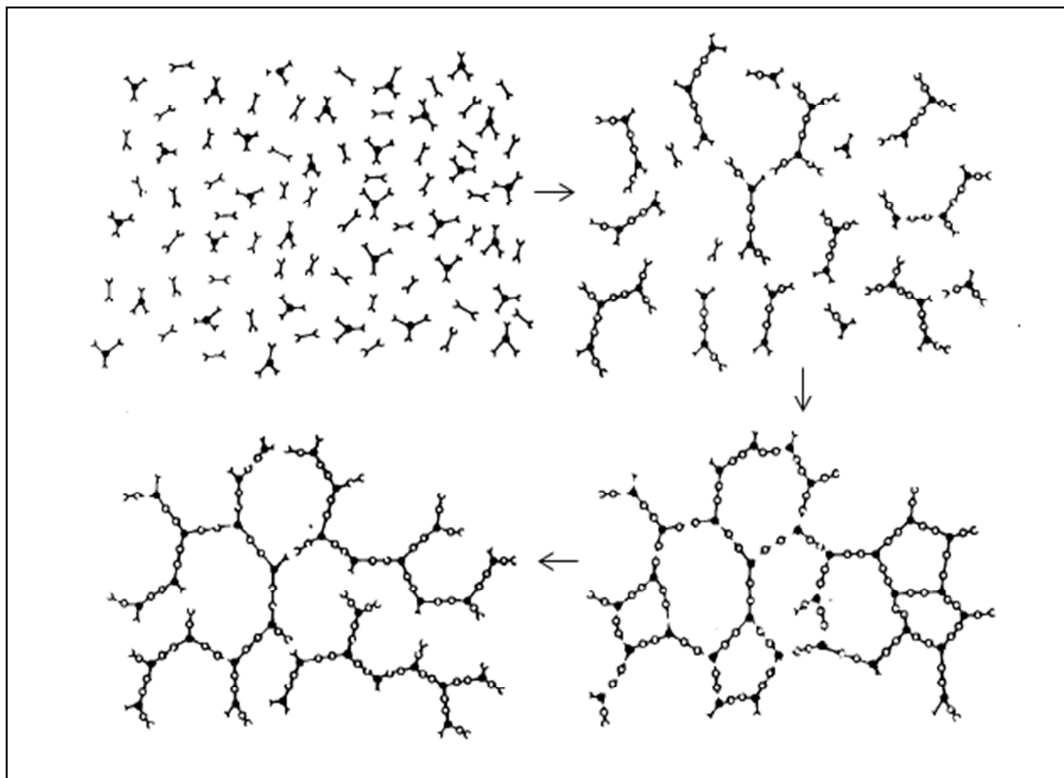
A. Rheological tests.

A1. Fundamentals

Cure, gelation and diagram TTT

A thermoset resin undergoes different phases during curing, attaching importance to the gelation.

When the resin is warmed up, as a first phase, prepolymers in a sol state (liquid) grow up and ramify simultaneously. As a next phase, moment previous to gel point, chains condensate and the molecular weight increases fastly, until this point is reached. Considering this moment as different phase, the gelation, phase in which the transformation of the sol state in a gel state is happening, and in which both sol state (liquid) and gel state coexist. This transformation is irreversible. As a final phase, when the resin is completely cross-linked and a tridimensional polymeric net is formed, it can be considered that the thermoset has been cured. And from this phase on the polymer can not undergo fusion.



Cure of a thermoset polymer

Gelation and vitrification are two phenomena that thermoset resins undergo during curing.

Gelation is a characteristic of thermoset polymers, occurs in a perfectly defined phase, and depends of the functionality, reactivity and stoichiometry of reactive components.

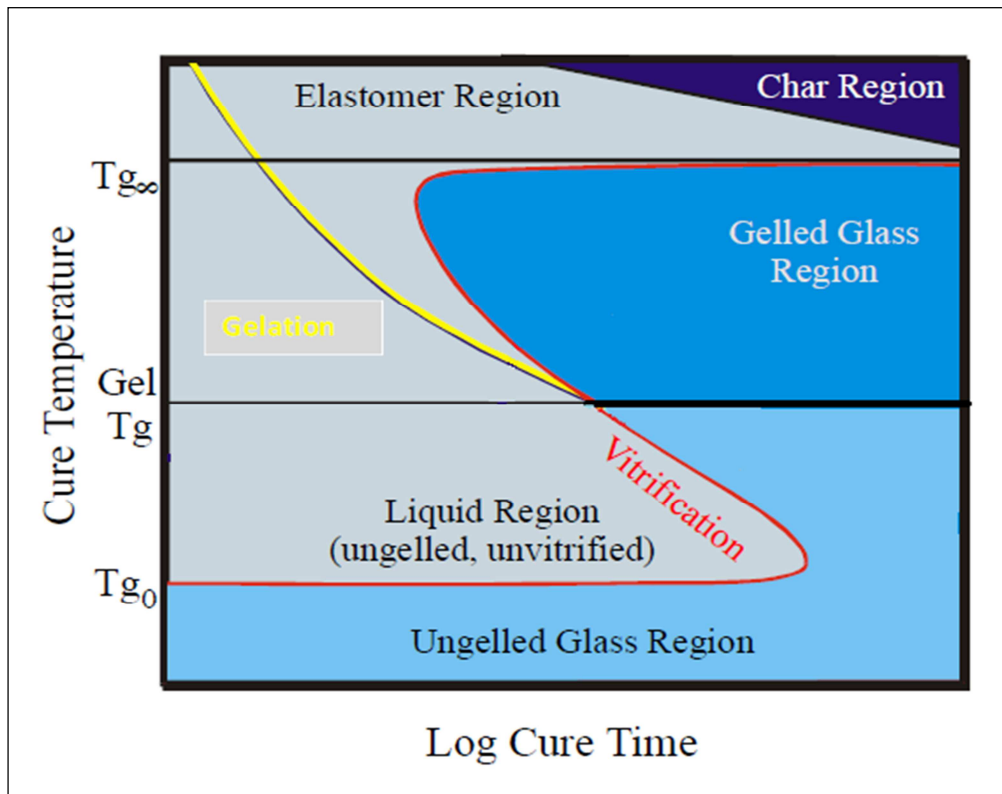
If the reaction continues after gelation, another state happens when the glass transition temperature is reached. It is the transformation of gel state into a glass state. During vitrification the cure it is practically interrupted, as that the cure is extremely slow, due to the global process kinetic has changed. Now the diffusion rules, unlike of the process that ruled before reaching the glass transition temperature, which was chemical reaction.

The identification of the two phenomena is fundamental to decide how to cure it. That is why TTT-diagrams are very important for that.

T (Time) T (Temperature) T (Transformation) diagram is a plot of temperature versus the logarithm of time, where conversion curves are represented. It is used to determine when transformations begin and end for an isothermal heat treatment.

In this picture of TTT-diagram are plotted the conversion curves (gelation and vitrification) where different regions are defined (liquid or sol state, gelled glass state, ungelled glass state, elastomer state and char state). Three temperatures are pointed, T_{g_0} that defines the temperatures which lower than this the material will not react, $T_{g_{gel}}$ is the temperature at which gelation and vitrification coincide, and $T_{g_{\infty}}$ is the maximum temperature at which vitrification occurs.

It can be observed that at temperatures lower than $T_{g_{gel}}$ the reaction goes by very slow; the interval $T_{g_{gel}}$ and $T_{g_{\infty}}$ is the one at which gelation precedes vitrification; and over $T_{g_{\infty}}$ the material stays in an elastomeric consistence.



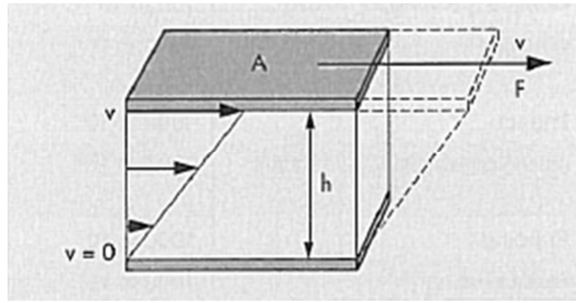
TTT-diagram

The temperature T_{ggel} is a very useful parameter, in that a resin cured below this temperature will predominantly contain long-chains and will be more flexible, whereas above this temperature the converse is higher cross-linked, more rigid.

Idealviscous behavior. Newton's law.

The Two-Plates-Model is used to define some fundamental rheological parameters. The upper plate with the shear area A is set in motion by the shear force F and the resulting velocity v is measured. The lower plate is stationary ($v=0$). The distance h is the distance between the plates, and the liquid sample is sheared in this shear gap. It is assumed that the following shear conditions are existing:

- The sample adheres to both plates and does not slide or slip along them.
- There are laminar flow conditions (i.e. flow in the form of layers). Therefore, no turbulent flow is occurring (i.e. no vortices).



Flow velocity of a fluid using the Two-Plates-Model for shear tests.

Shear stress

$$\tau = \frac{F}{A}$$

With the shear force F [N] and the shear area A [m²]

Shear rate

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

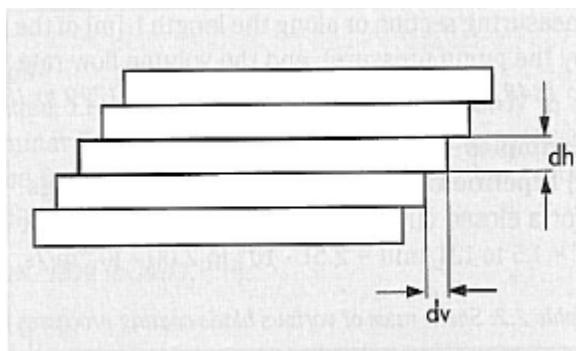
With the velocity v [m/s] and the distance h [m] between the plates.

The unit of the shear rate is [1/s] or [s⁻¹].

Definition of the shear rate using differential variables:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh}$$

With the infinitely (differentially) small velocity difference dv between two neighbouring flowing layers and the infinitely (differentially) small thickness dh of one individual flowing layer.

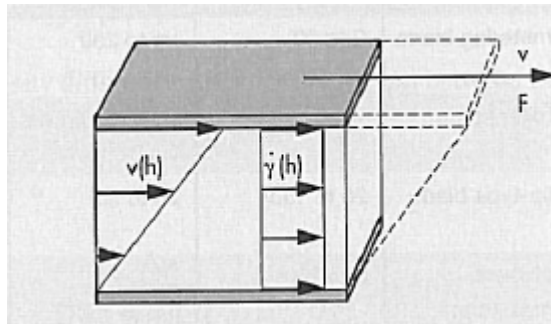


Laminar flow in the form of fluid layers.

For laminar and idealviscous flow, the difference in velocity between neighbouring layers shows the same value ($dv=\text{constant}$) since the velocity $v(h)$ decreases linearly in the shear gap between

the plates. All the layers are assumed to have the same thickness ($dh=\text{constant}$). Therefore, the shear rate is showing a constant value everywhere ($\dot{\gamma}=\text{constant}$).

Both $\dot{\gamma}$ and v provide information about the velocity of the flowing fluid. The advantage of selecting the shear rate is that it shows a constant value throughout the whole shear gap. Therefore, the shear rate is independent of the position of the flowing layer in the shear gap. Of course, this applies only if the shear conditions are met as mentioned. However, this does not apply to the velocity v which decreases from the maximum value on the upper, movable plate to the minimum value ($v=0$) on the lower, immovable plate. This is why, for one-dimensional flow conditions (which are assumed to exist in the gap of the Two-Plates-Model), the shear rate is sometimes referred to as the velocity gradient.



Velocity distribution and shear rate in the shear gap of a Two-Plates-Model.

Viscosity

For all flowing fluids, the molecules are showing relative motion between each other, and this process is always combined with internal frictional forces. Therefore for all fluids in motion, a certain flow resistance is occurring which may be determined in terms of the viscosity.

Shear viscosity

For ideal viscous fluids measured at a constant temperature, the value of the ratio of the shear stress τ to the corresponding shear rate $\dot{\gamma}$ is a material constant. Definition of the shear viscosity:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

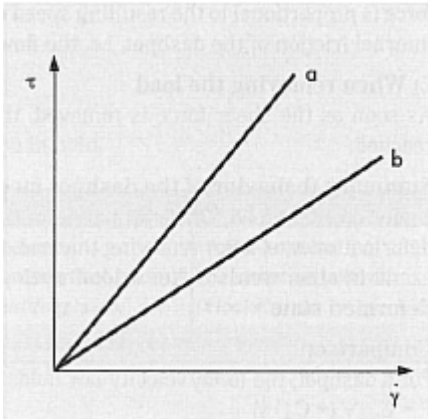
The unit of the shear viscosity is [Pa·s]

Newton's law

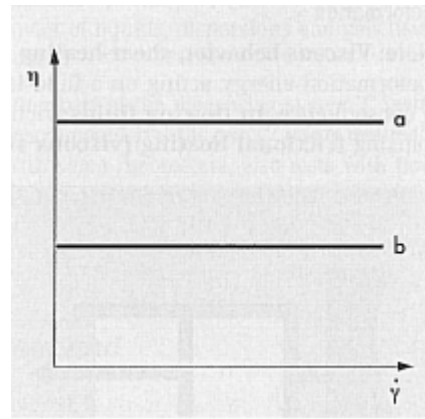
Idealviscous (or Newtonian) flow behavior is described formally using Newton's law:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Flow behavior is represented graphically using flow curves and viscosity curves.



Flow curves of two idealviscous fluids.



Viscosity curves of two idealviscous fluids.

The flow curve displays the mutual dependence of shear stress τ and the shear rate $\dot{\gamma}$. Usually $\dot{\gamma}$ is represented on the x-axis and τ on the y-axis.

The viscosity curve is derived from the flow curve. Usually η is displayed on the y-axis and $\dot{\gamma}$ on the x-axis.

Generally, the slope value in every point (x;y) of a curve can be calculated as y/x . Correspondingly, the viscosity value for every measuring point of a flow curve can be calculated using the pair of values ($\dot{\gamma}$; τ). This is because $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. Therefore, the $\eta(\dot{\gamma})$ - curve can be calculated point by point from the $\tau(\dot{\gamma})$ - curve.

Note: The shear viscosity value of an idealviscous (Newtonian) fluid is independent of the degree and duration of the shear load.

Basic principles

In order to explain oscillatory tests, the Two-Plates-Model is used. This figure illustrates how the oscillatory motion of the upper plate might be produced mechanically by a drive wheel. A rod is connected eccentrically with the wheel at the one end, and with the upper plate at the other end.

The bottom plate is stationary. When the wheel is turning, the upper plate with the shear area A is moved back and forth by the shear force $\pm F$. The distance h between the plates is the shear gap dimension. The motion of the upper plate causes shearing of the sample which is placed between the two plates showing the deflection path $\pm s$ and the deflection angle $\pm\varphi$. It is assumed that the following shear conditions are kept:

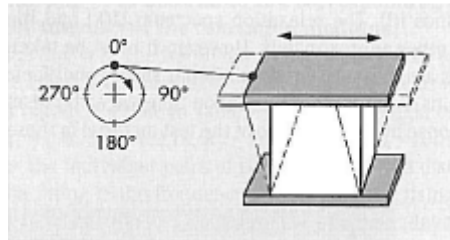
- The sample adheres to both plates and does not slide or slip along them.
- The sample is deformed homogeneously throughout the entire shear gap.

Then, the shear stress is,

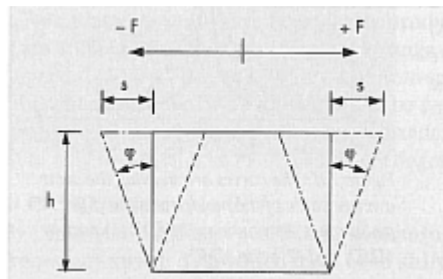
$$\pm\tau = \frac{\pm F}{A}$$

The shear strain,

$$\pm\gamma = \frac{\pm s}{h} = \tan\varphi$$



Two-Plates-Model for oscillatory shear tests.



Oscillatory test shear force $\pm F$, deflection path $\pm s$, and deflection angle $\pm\varphi$ in the shear gap h .

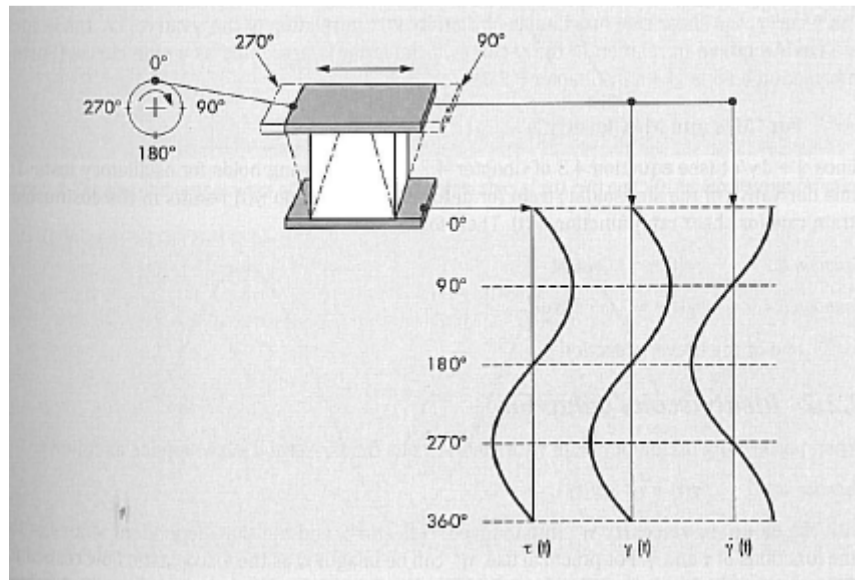
Idealelastic behavior

When performing oscillatory tests with idealelastic materials, Hooke's law applies as follows,

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t)$$

With the complex shear modulus G^* and the time-dependent values of the sine functions of τ and γ .

As illustrated in the figure, the motion of the upper plate is caused by the rotation of the drive wheel. In this case, the resulting force is measured at the lower plate. Performing a full rotation, the wheel is turning over a rotation angle of 360° . This corresponds to a complete oscillation period of the time-dependent functions $\tau(t)$, $\gamma(t)$ and $\dot{\gamma}(t)$ respectively.



The sine and cosine curves of the time-dependent functions of $\tau(t)$, $\gamma(t)$ and $\dot{\gamma}(t)$ for idealelastic behavior.

Ever then, when the wheel has reached the angle positions of 0° or 180° during continuing rotation, the upper plate is showing the zero position and therefore, functions $\gamma(t) = 0$ and also $\tau(t) = 0$. The velocity however, is at a maximum here, i.e. $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{max}$. At the angle position of 90° , the upper plate exhibits the maximum deflection to the right, and correspondingly at 270° occurs the maximum deflection to the left. Therefore here, $\gamma = \gamma_{max}$ and $\tau = \tau_{max}$ respectively. The value of the velocity is zero at these two positions, i.e. $\dot{\gamma} = 0$, since at this point, the moving sense is reversing.

Since $G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \text{const}$, the τ -curve is always “in phase” with the γ -curve, i.e. both are showing sine curves with simultaneous cycles. This means they have the same frequency, and the zero-transitions of the curves are occurring at the same time points. Formally, the sinusoidal strain function is given by,

$$\gamma = \gamma_A \cdot \sin \omega t$$

With the shear strain amplitude γ_A [%], and the angular frequency ω [rad/s] or [s⁻¹].

For samples showing idealelastic behavior, there is no delay (time-dependent phase shift) between the two curves. There is no phase shift angle δ between the γ and τ -curve, thus $\delta=0^\circ$. The $\dot{\gamma}$ -curve, the shear rate function, is shifted by 90° in relation to the γ -curve, i.e. the $\dot{\gamma}$ -curve is a cosine curve in relation to the γ -curve, if the latter is presented as a sine curve.

Since $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$, the following holds for oscillatory tests: The time derivate of the sinusoidal strain fuction $\gamma(t)$ results in the cosinusoidal strain rate function $\dot{\gamma}(t)$. Therefore:

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin \omega t$$

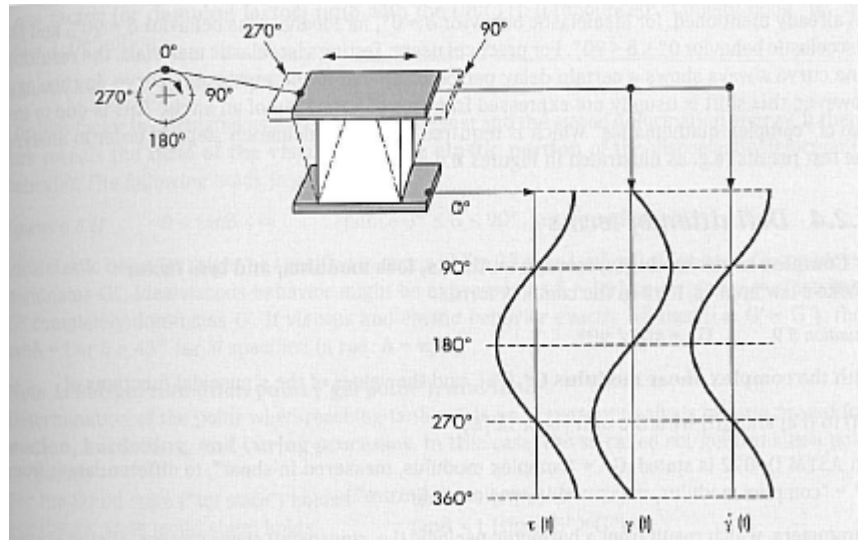
$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_A \cdot \omega \cdot \cos \omega t$$

Idealviscous behavior

When performing oscillatory tests with idealviscous materials, Newton’s law applies as follows,

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t)$$

With the complex shear modulus η^* and the time-dependent values of the sine functions of τ and $\dot{\gamma}$.



The sine and cosine curves of the time-dependent functions of $\tau(t)$, $\gamma(t)$ and $\dot{\gamma}(t)$ for ideal viscous behavior.

Since $\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \text{const}$, the τ -curve is always “in phase” with the $\dot{\gamma}$ -curve, i.e. both are showing curves with simultaneous cycles having the same frequency. If the γ -curve is present as a sine curve, both the τ - and $\dot{\gamma}$ -curve are occurring as cosine curves then. For samples showing ideal viscous behavior, there is a delay of the τ -curve in relation to the γ -curve. The phase shift angle between the two functions shows the value $\delta=90^\circ$.

Viscoelastic behavior

- 1- For tests with controlled shear strain in the form of oscillatory sine function

$$\gamma = \gamma_A \sin(\omega t)$$

- 2- For tests with controlled shear stress in the form of oscillatory sine function

$$\tau = \tau_A \sin(\omega t)$$

with the shear stress amplitude τ_A [Pa]

Measuring result

- 1- The τ -curve as a phase-shifted sine function when measuring with controlled strain

$$\tau = \tau_A \sin(\omega t + \delta)$$

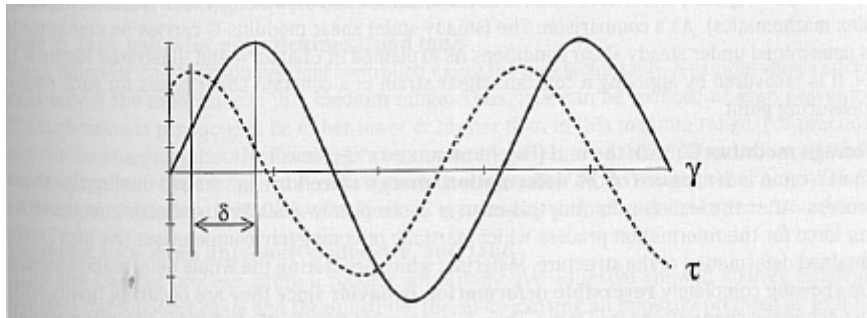
With the phase shift angle δ between the preset and the resulting curve, which is mostly specified in degrees [°].

- 2- The τ -curve as a phase-shifted sine function when measuring with controlled stress

$$\gamma = \gamma_A \sin(\omega t + \delta)$$

The resulting sine curve is shifted by the angle δ compared to the preset sine curve. The phase shift angle occurs always between 0° and 90° .

$$0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$$



Preset shear strain function $\gamma(t)$ and resulting shear stress function $\tau(t)$ showing the same frequency.

As already mentioned, for ideal elastic behavior $\delta=0^\circ$, for ideal viscous behavior $\delta=90^\circ$, and for viscoelastic $0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$.

A2. Mode of operation. Oscillation tests.

This test is used to determine the gel point of the material.

During gelation, a polymer undergoes a phase transition from a liquid (sol state) to a gel (gel state). The gel point is the sol/gel transition point.

This process consists of establishing links between the sol particles, or the solution molecules, so as to form a 3-dimensional solid network.

In a practical manner, at this point, the product resulting from polymeric condensations transforms suddenly from a viscous liquid to a material with elastic properties.

The goal of the following oscillatory tests is to determine the time-dependent behaviour of samples showing chemical curing reactions with the formation of a chemical network during the measurement.

Here, both the shear conditions and the measuring temperature are kept at constant values (testing takes place at isothermal conditions). Therefore, corresponding oscillatory tests are performed under constant dynamic-mechanical low-shear conditions (in the linear viscoelastic range) to ensure an undisturbed cross-linking process, therefore not influencing the reaction kinetics.

Specifically the test mode CSS is the chosen one. CSS means Controlled Shear Stress.

When performing CSS tests, the shear stress is set and controlled, respectively.

Oscillation CSS	Test preset	Results
raw data	torque \mathbf{M} [mN*m]	deflection angle $\boldsymbol{\varphi(t)}$ [mrad] and phase shift angle $\boldsymbol{\delta[^\circ]}$
rheological parameters	shear stress $\boldsymbol{\tau}$ [Pa]	deformation $\boldsymbol{\gamma(t)}$ [%] and $\boldsymbol{\delta[^\circ]}$
calculation of the shear modulus		$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}$ [Pa]

Raw data and rheological parameters for oscillatory tests with controlled shear stress (CSS).

Preset

Controlled shear stress as sine function is preset.

$\tau = \tau_A \sin(\omega t)$, with the shear stress amplitude τ_A .

The shear stress chosen is $\tau_A = 200$ Pa, within the viscoelastic range.

The frequency chosen is 1.5 Hz, a low-frequency test condition recommended by “D 4473-03 Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Cure Behavior” to generate more definitive cure-behavior information.

A constant temperature: 60°C, 70°C and 80°C. Temperature at which the resin and the hardener react easily.

Measuring results:

-Shear strain γ

A shear strain curve as a phase shifted sine function results.

$\gamma = \gamma_A * \sin(\omega t + \delta)$, with the shear strain amplitude γ_A

This resulting sine curve is shifted by the angle δ compared to the preset shear stress sine curve.

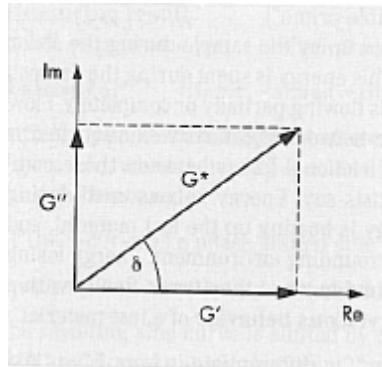
The phase shift angle occurs always between 0° and 90° .

-Complex shear modulus G^*

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}$$

G^* in [Pa], and the values of sinusoidal functions of $\tau(t)$ in [Pa] and $\gamma(t)$ with the unit [1] or [%].

The viscoelastic behavior of each material consists of a viscous and an elastic portion. This sum can be illustrated by a vector diagram when G' is plotted on the x-axis and G'' on the y-axis. The length of each vector represents the value of the corresponding parameter. G^* is the vector sum, resultant of the two proportions G' and G'' , therefore characterizing the complete viscoelastic behavior consists of both the elastic and the viscous portion.



Vector diagram showing G' , G'' and the resulting vector G^* .

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

-Storage modulus G'

$$G' = \frac{\tau_A(t)}{\gamma_A(t)} * \cos\delta$$

The G'-value is a measure of the deformation energy stored by the sample during the shear process. After the load is removed, this energy is completely available, now acting as the driving force for the reformation process which partially or completely compensates the previously obtained deformation of the structure. Thus, G' represents the elastic behavior of a test material.

-Loss modulus G''

$$G'' = \frac{\tau_A(t)}{\gamma_A(t)} * \sin\delta$$

The G''-value is a measure of the deformation energy used up by the sample during the shear process and therefore afterwards, it is lost for the sample. This energy is spent during the process of changing the material's structure, for instance when the sample is flowing partially or completely. Flow (and also viscoelastic flow) means: There is relative motion between the molecules, particles, or greater parts of the superstructure, causing frictional forces between these components, and therefore, frictional heat is occurring. A part of this energy is heating up the test material, and another part may be lost in the form of heat also to the surrounding environment. Thus, G'' represents the viscous behavior of a test material.

-Loss factor (damping factor) tan δ

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'}$$

The loss factor is calculated as the quotient of the lost and the stored deformation energy. It therefore reveals the ratio of the viscous and the elastic portion of the viscoelastic deformation behavior.

$0 < \tan\delta < \infty$ (since $0^\circ < \delta < 90^\circ$).

Idealelastic behavior might be specified in terms of $\delta=0^\circ$ or as $\tan\delta=0$ since here, G' completely dominates G''.

Ideal viscous behavior might be expressed as $\delta=90^\circ$ or as $\tan\delta=\infty$ since here, G'' completely dominates G' .

If viscous and elastic behavior exactly balance ($G'=G''$), the $\tan\delta=1$ or $\delta=45^\circ$.

Determination of the point when reaching $\tan\delta=1$ is an important analysis criteria for gel information, hardening and curing processes. In this case, the so-called sol/gel transition point is reached.

For the sol state (liquid state) holds $\tan\delta>1$ (since $G''>G'$).

For the gel state (solid state) holds $\tan\delta<1$ (since $G'>G''$).

At the gel point holds $\tan\delta=1$ (since $G'=G''$). That means, that gel time is found in the intersection of G' and G'' curves.

A3. Mode of operation. Rotational tests.

This test is used to determine the viscosity of the material.

Test with controlled shear rate (CSR)

When performing CSR tests, the speed or shear rate is set and controlled, respectively.

Rotation CSR	Test preset	Results
raw data	rotational speed n [min^{-1}]	torque M [$\text{mN}\cdot\text{m}$]
rheological parameters	shear rate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	shear stress τ [Pa]
viscosity calculation		$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

Raw data and rheological parameters for rotational tests with controlled shear rate (CSR).

Shear rate

The ISO 3219 standard recommends to measure and to compare viscosity values at defined shear rates. For this purpose, the following two alternative series are specified. Dividing or multiplying these values by 100 provides further values.

$$1) \dot{\gamma} = \{1.00 / 2.50 / 6.30 / 16.0 / 40.0 / 100 / 250 \text{ s}^{-1}\}$$

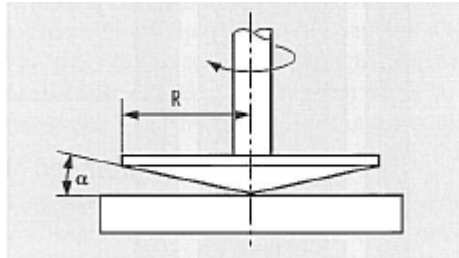
$$2) \dot{\gamma} = \{1.00 / 2.50 / 5.00 / 10.0 / 25.0 / 50 / 100 \text{ s}^{-1}\}$$

Geometries

This test can be performed by different geometries. Two of them have been set up in these experiments.

1) Cone-and-plate measuring system CP.

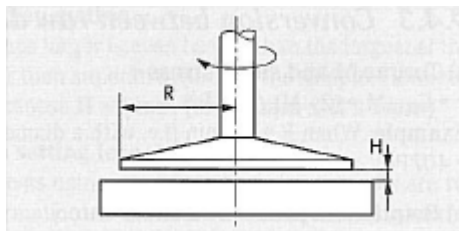
This system consists of a relatively flat circular cone and a plate. The dimensions of the conical area are defined by the cone radius R and the cone angle α . According to ISO preferably the angle should not be greater than $\alpha=1^\circ$. According to DIN for the dimension of the radius is stated: $10\text{mm} \leq R \leq 100\text{mm}$. The cone is the upper part of the geometry which is set in motion, and the lower plate is the stationary part.



Cone-and-plate measuring system CP.

2) Parallel-plate measuring system PP.

This system consists of two plates. Both surfaces, the upper plate as well as the stationary lower plate are even. The dimension of the upper plate is defined by the plate radius R . According to DIN for the distance H between the two parallel plates is stated: $H \ll R$



Parallel-plate measuring system PP.

The goal at this point is to find the appropriate geometry for the resin system.

The next geometries have been used:

- Cone-and-plate measuring system C35/1° (R=35mm; $\alpha=1^\circ$).
- Cone-and-plate measuring system C60/1° (R=60mm; $\alpha=1^\circ$).
- Parallel-plate measuring system PP35 (R=35mm).

On the basis of the Newtonian (idealviscous) behavior of the resin and a low deviation in the results, the most appropriate geometry chosen to test the resin system is the cone-and-plate measuring system C35/1°.

For the performance of the tests, the series 1) 1.00 / 2.50 / 6.30 / 16.0 / 40.0 / 100 / 250 s⁻¹ has been chosen. Good results are obtained specifically in these four defined shear rates, 6.30 / 16.0 / 40.0 / 100 / 250 s⁻¹.

B. Mechanical tests.

B1. Tensile test. Mode of operation

The appropriate height between the two grips of the tensile testing machine is determined to accommodate the test specimen. Then the specimen is placed in a way that extremes of the specimen are held by the two grips. The upper grip is mobile and the lower grip is fixed to the testing machine.



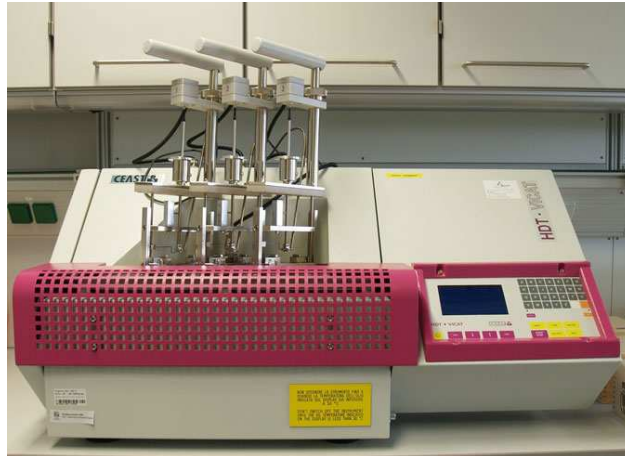
Tensile testing machine

It is necessary to calibrate in order to establish a “zero force”. Now the test is ready to start.

During the experiment the upper grip is elevated vertically at a speed rate concerning to the norm “EN ISO 527-1:1996” until the specimen breaks.

B2. Bending tests. Heat deflection temperature. Mode of operation

This test is basically a three-point-bending test under a bath of warm oil.



HDT tester

The specimen is placed on a mobile metallic structure, where the bending is produced, in the HDT (heat deflection temperature) tester. Exactly it is placed on three determined points of this metallic structure where the specimen is supported.

Then several weights are put in the upper part of the structure, that create the pressure to bend the specimen. The sum of the weight of these weights depends on the width of the specimen according to the norm “ISO 75-2:1996”.

It is necessary to calibrate to establish “zero force”.

Later the metallic structure is moved down vertically and introduced in the bath of warm oil, that it is warmed up at a temperature rate of of 120°C/h according to the norm “ISO 75-2:1996”.

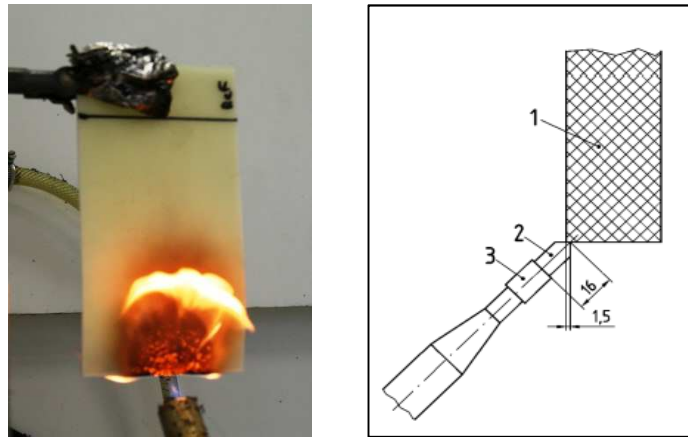
During the course of the test, the specimen is being bended till it is bended until it reaches a specific deflection (around 0,32mm) according to the norm “ISO 75-2:1996”.

C. Fires tests. Mode of operation

Before the assembly for the test, a line at the height of 150mm should be drawn on the surface of every slab (190x90x4mm). This line is important because the sample passes the test if the flame in the sample does not reach the drawn line.

The first step is to prepare the gas cylinder, and to hang the slab on a forceps, that are fixed to a metallic support. The forceps should grab the slab in the upper part, over the drawn line.

The stem of the gas cylinder should be placed in a way that the specimen and it form an angle of 135° . The end of the stem and the lower edge of the slab are separated a distance of 16 mm. And the stem is situated in the central part of the slab.



Assembly for the test

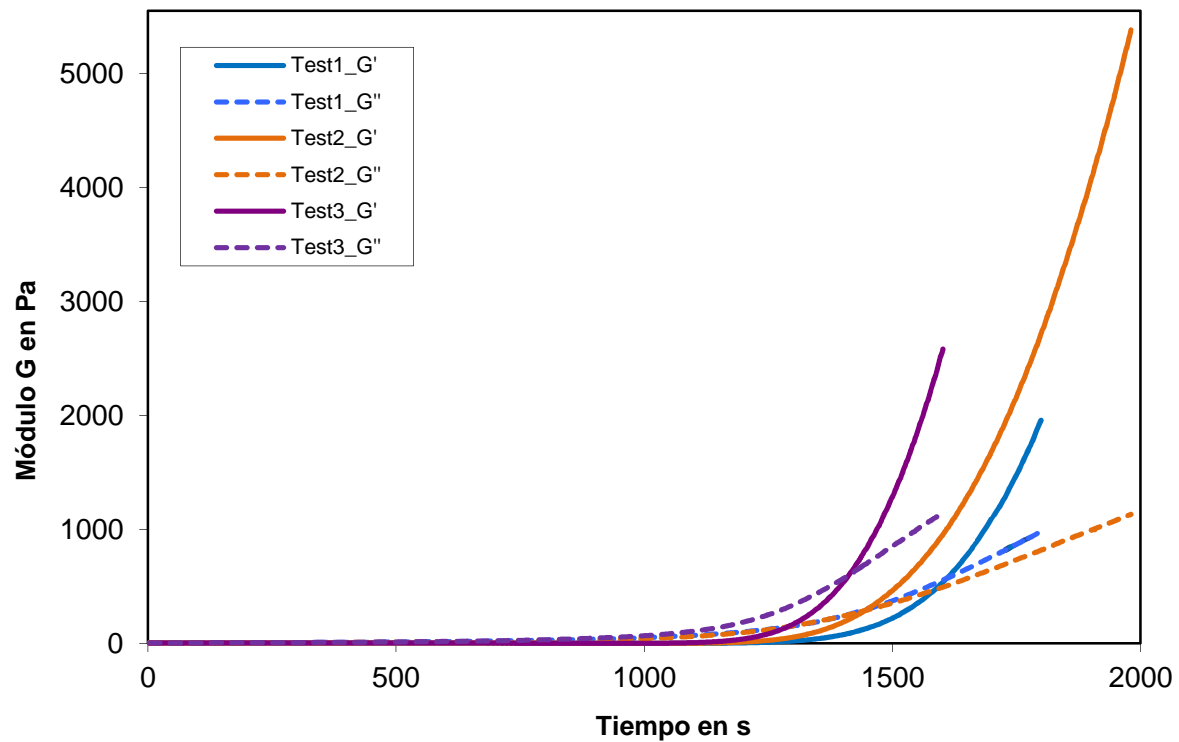
A plate should be placed behind the slab in order to get possible drops of molten material.

The test starts when a flame of 16 mm is applied on the edge of the slab. This period takes 15 seconds, after that the flame should be immediately moved away. It is necessary to wait 5 seconds more without flame and next to put out the sample.

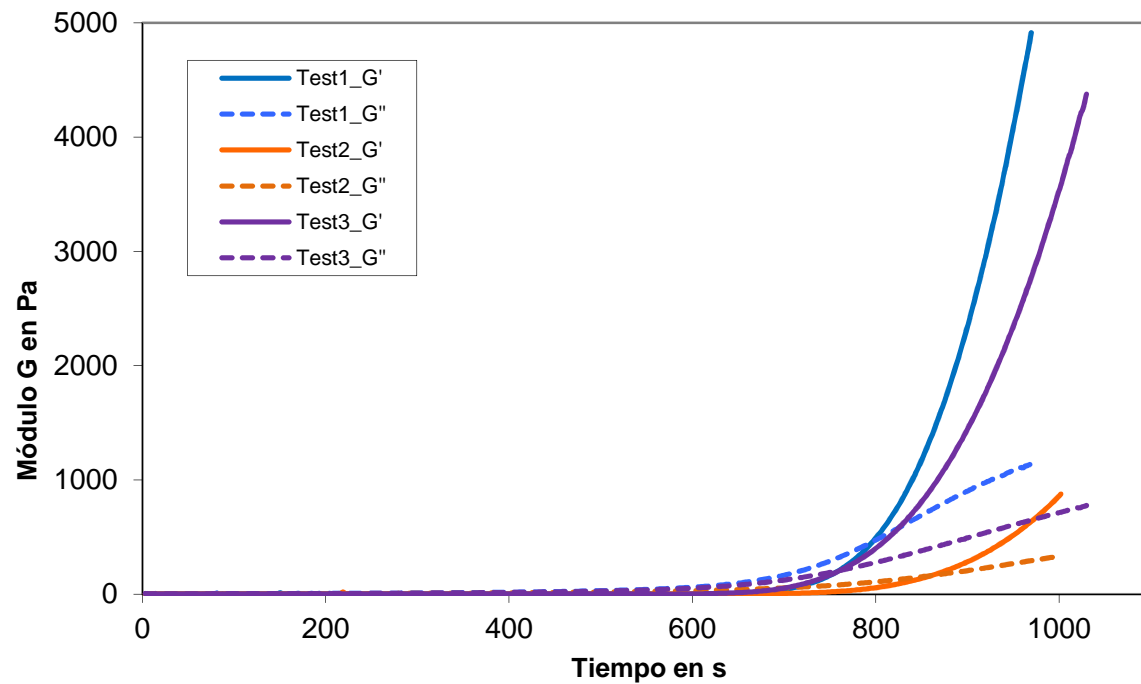
III. Recopilación de datos experimentales, gráficas e imágenes.

A. Gráficas. Ensayos reológicos

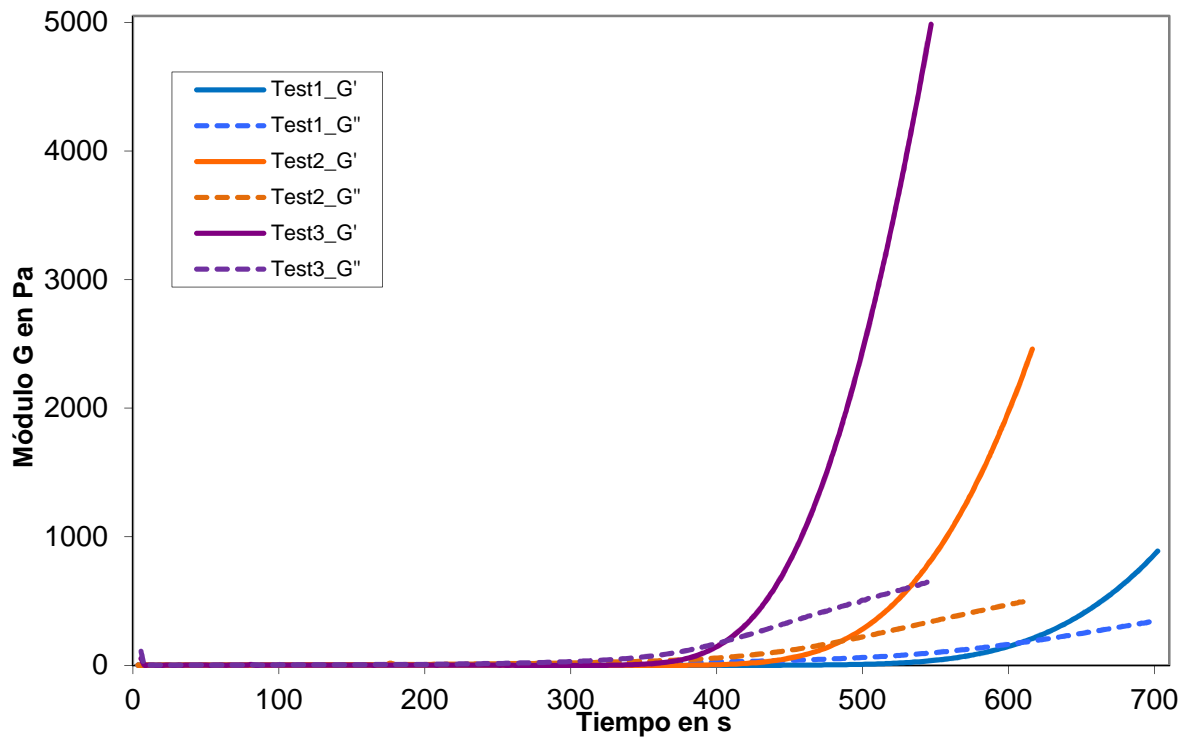
Ensayos de oscilación. Resina y endurecedor.



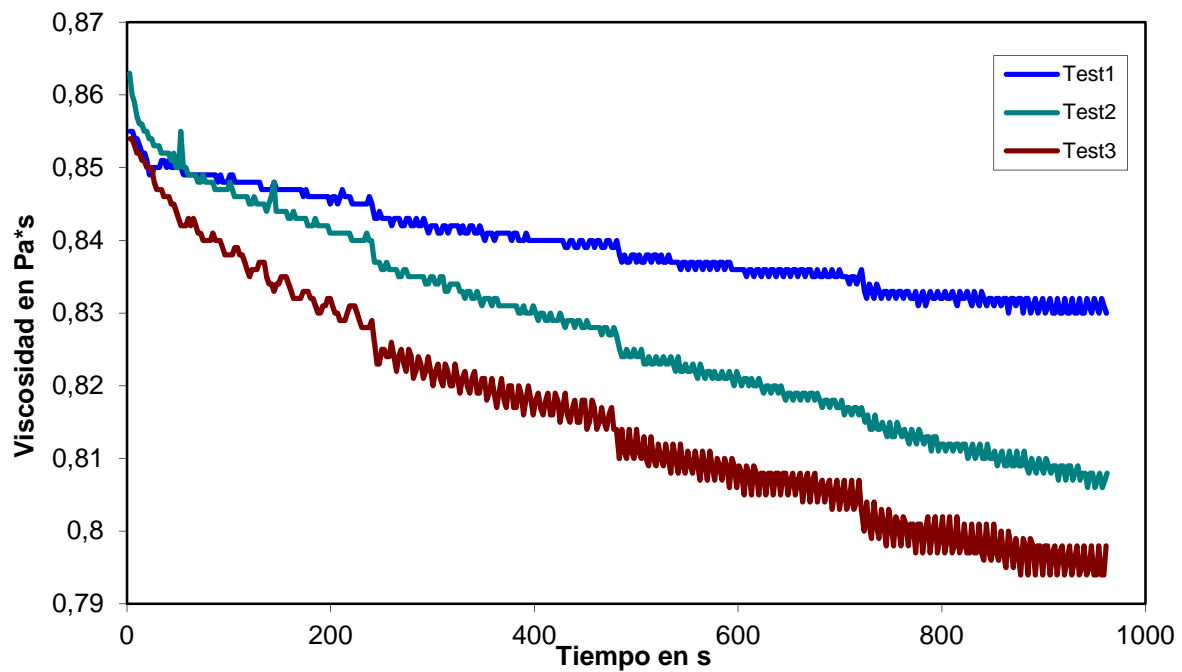
Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina y endurecedor durante el proceso de curado a 60°C .

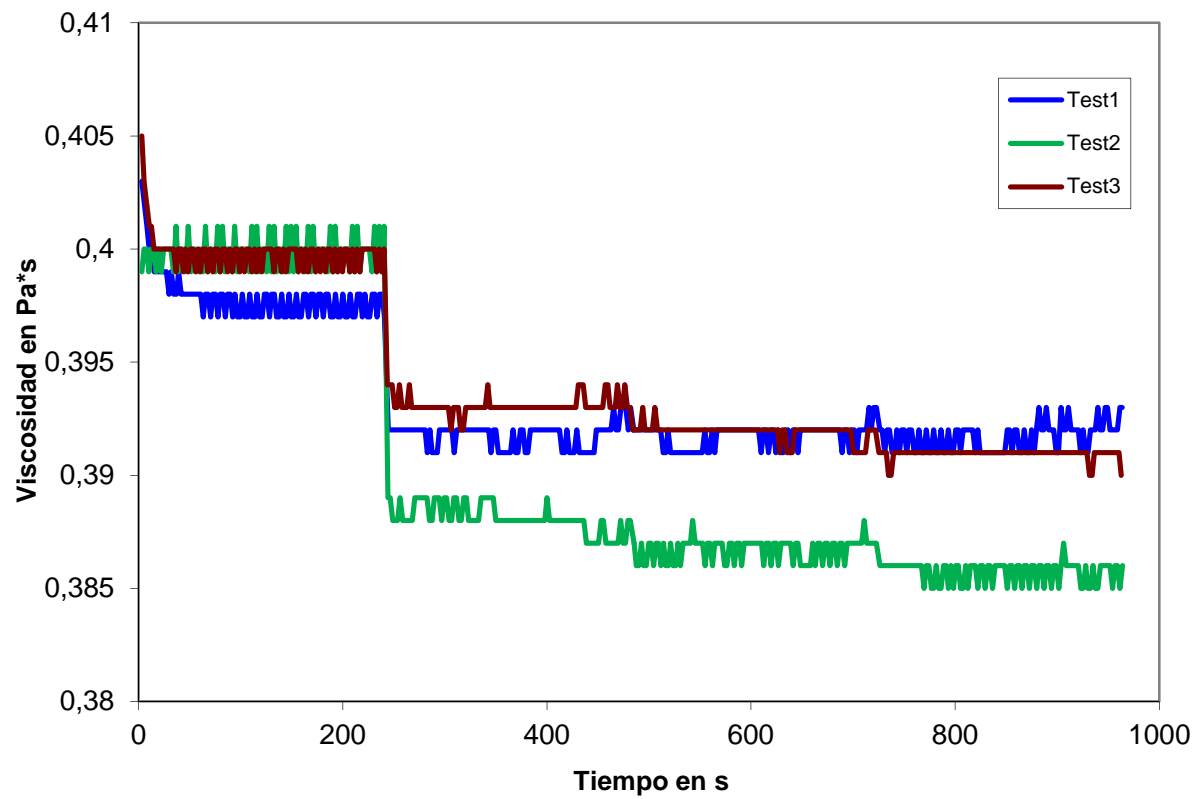


Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina y endurecedor durante el proceso de curado a 70°C .

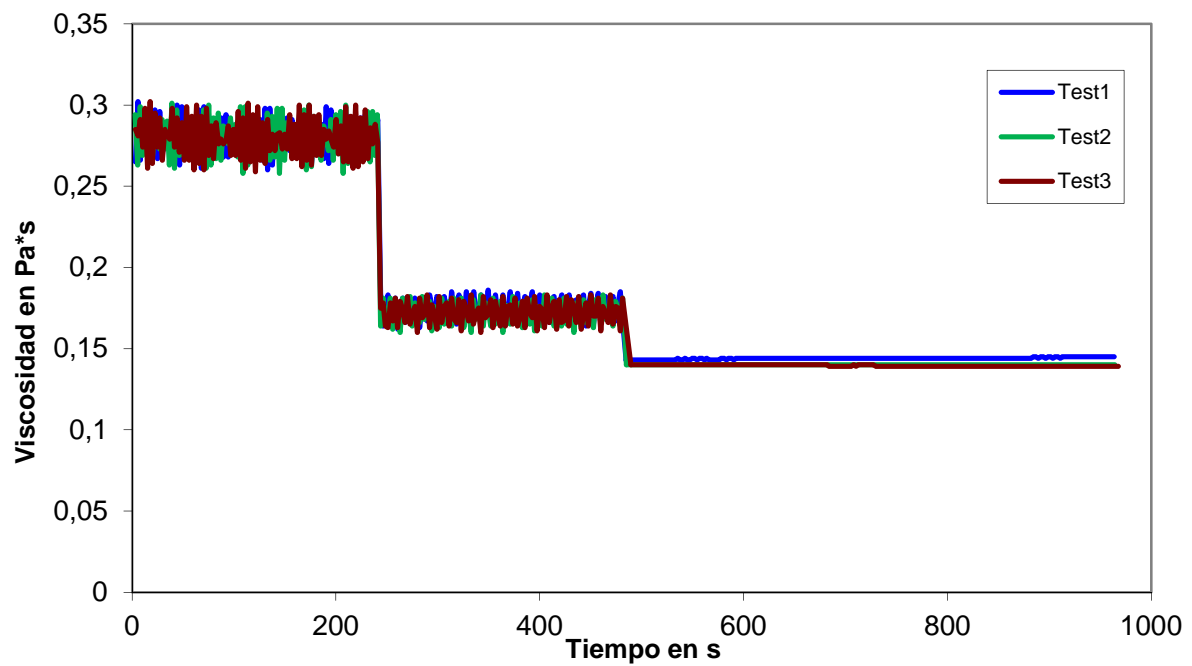


Ensayos de rotación. Resina.

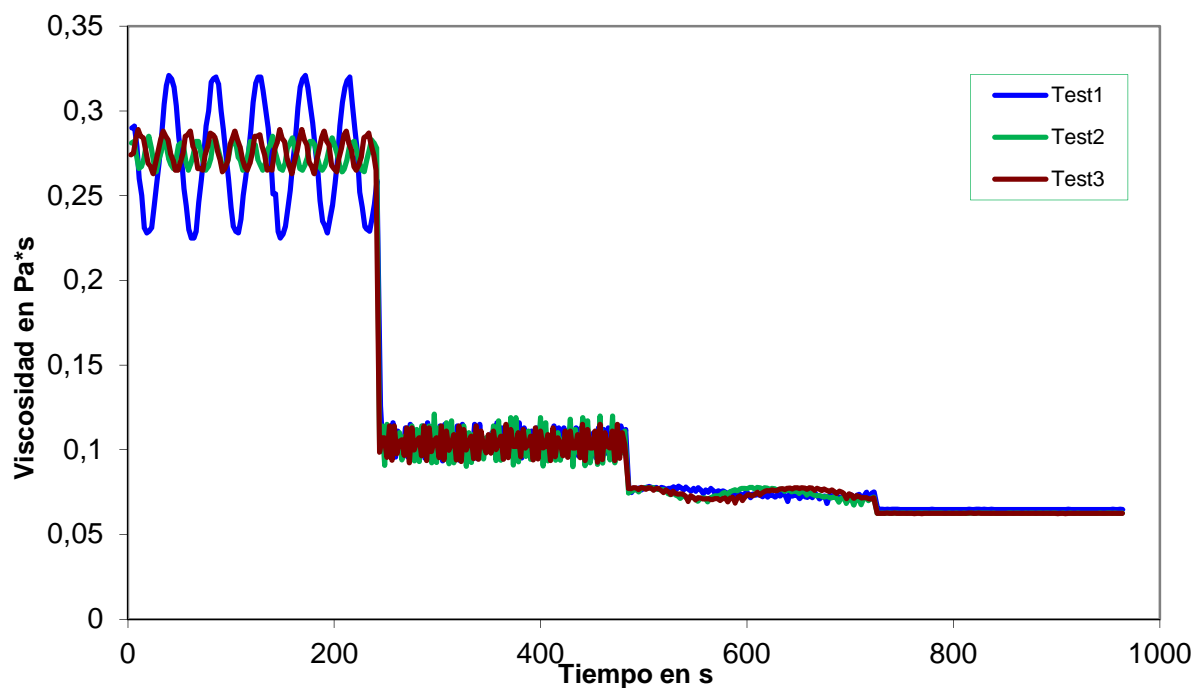




Dependencia de la viscosidad con el tiempo de tres muestras de resina a 40°C.

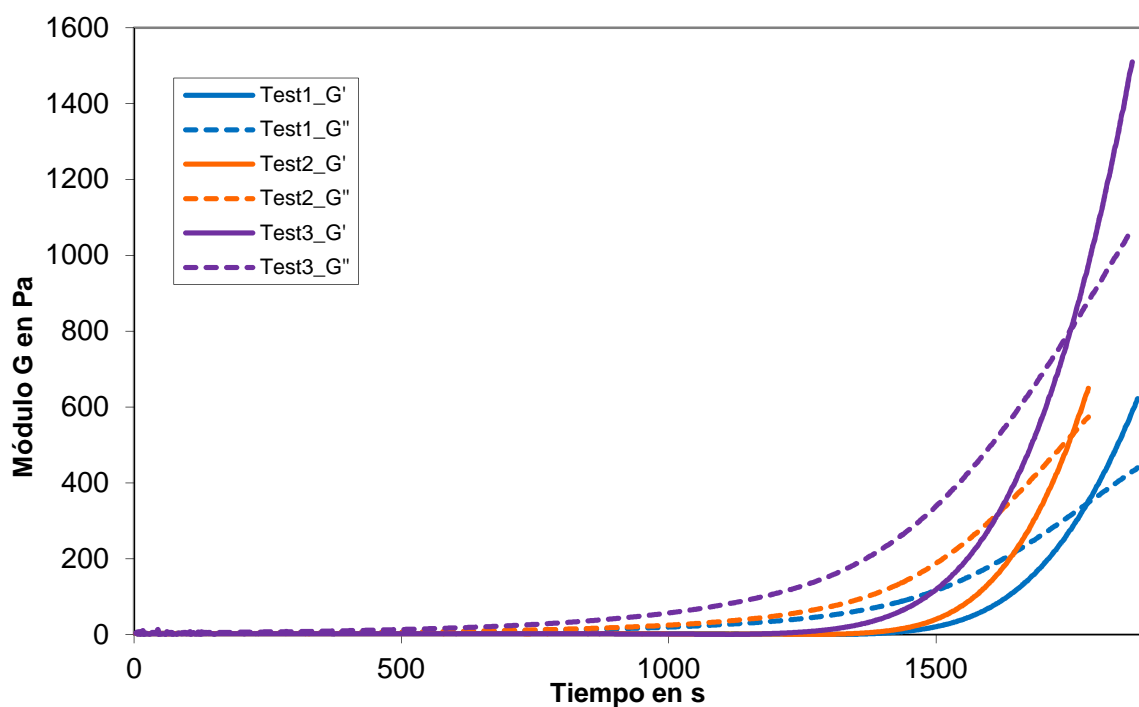


Dependencia de la viscosidad con el tiempo de tres muestras de resina a 60°C.

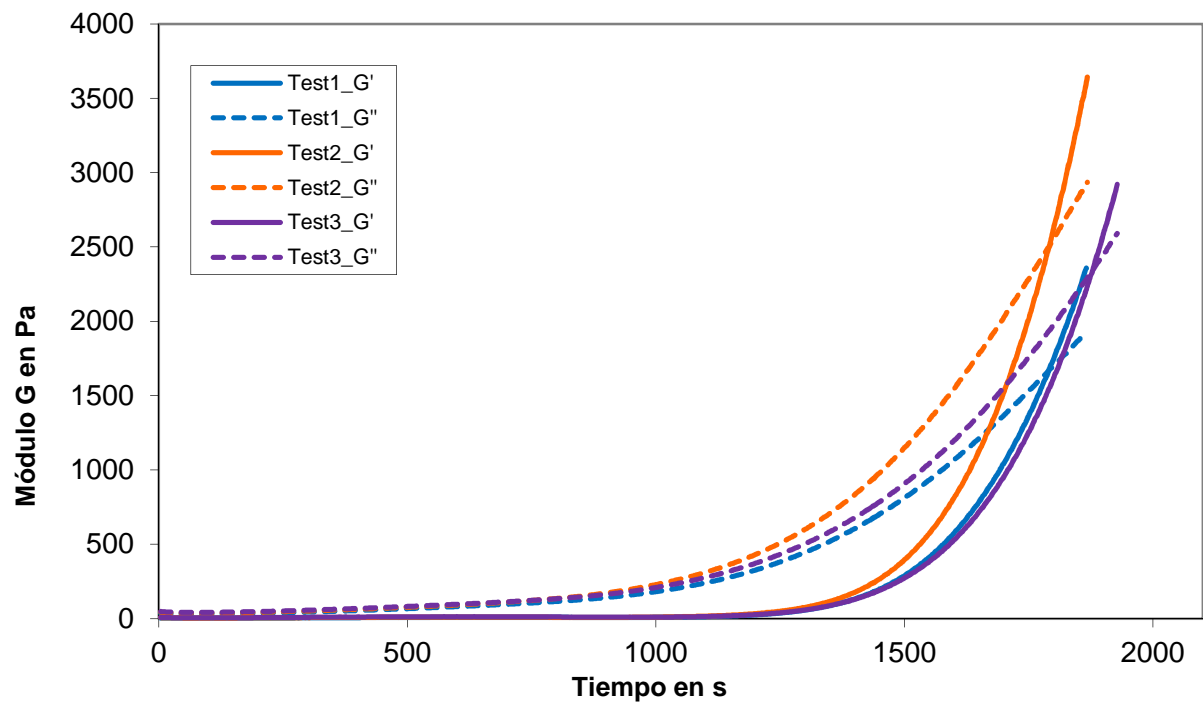
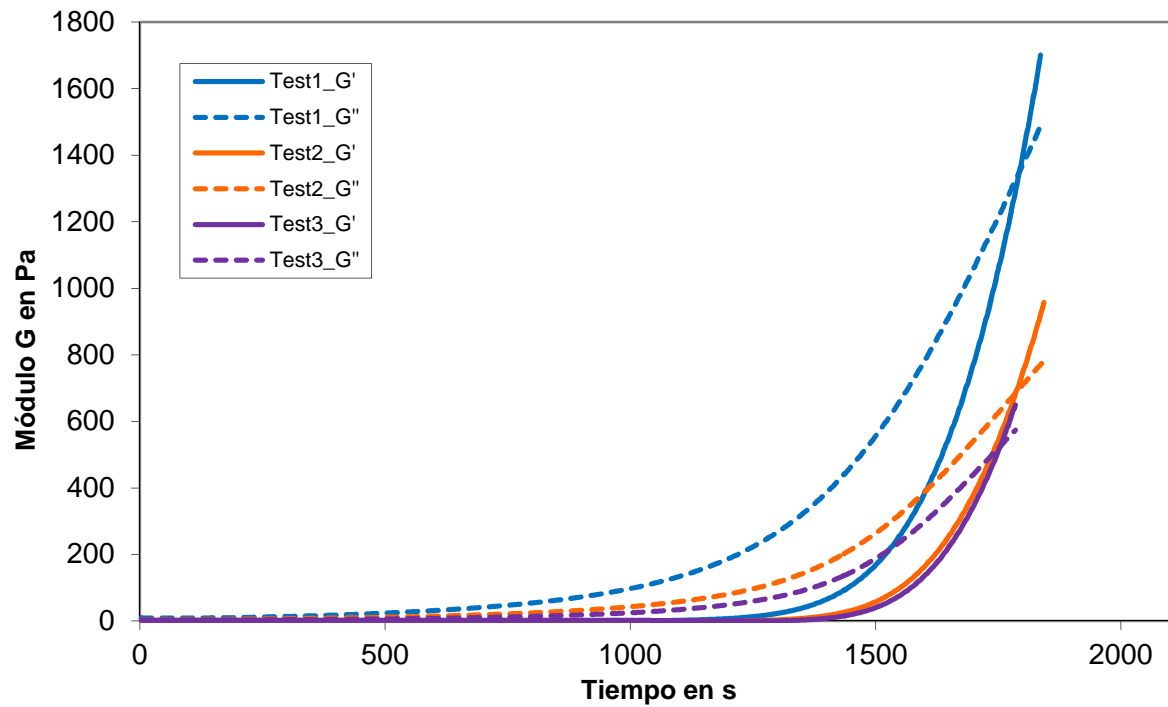


Dependencia de la viscosidad con el tiempo de tres muestras de resina a 80°C.

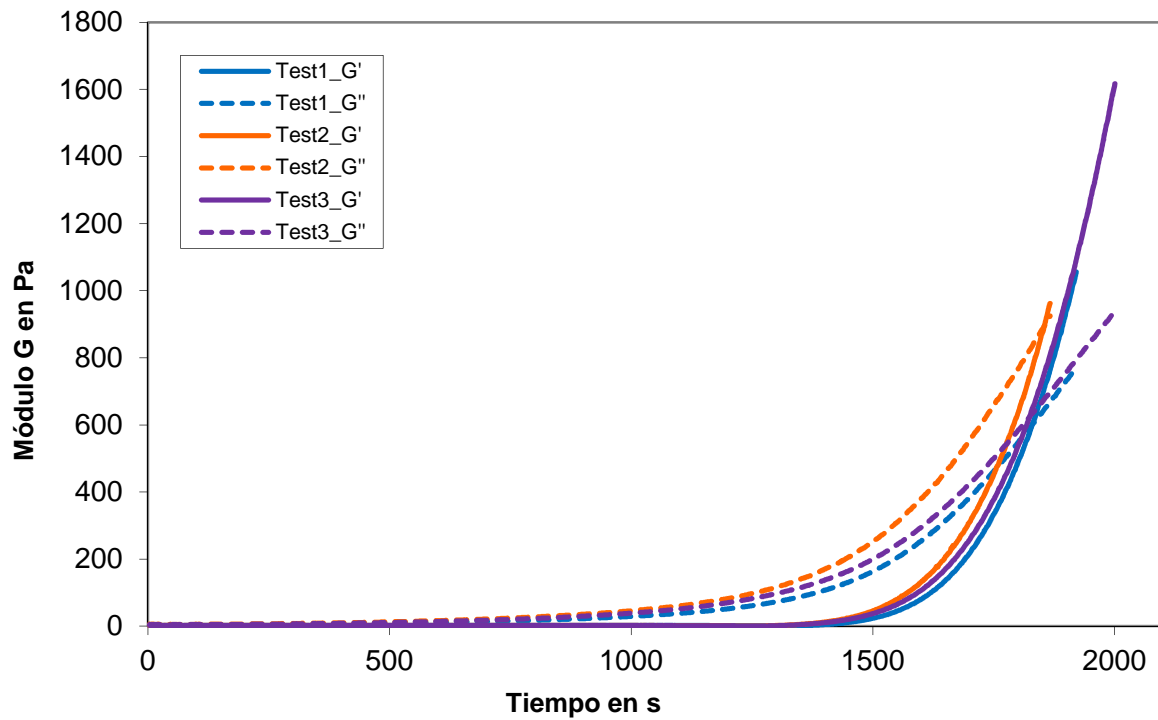
Ensayos de oscilación. Resina, endurecedor y ATH.



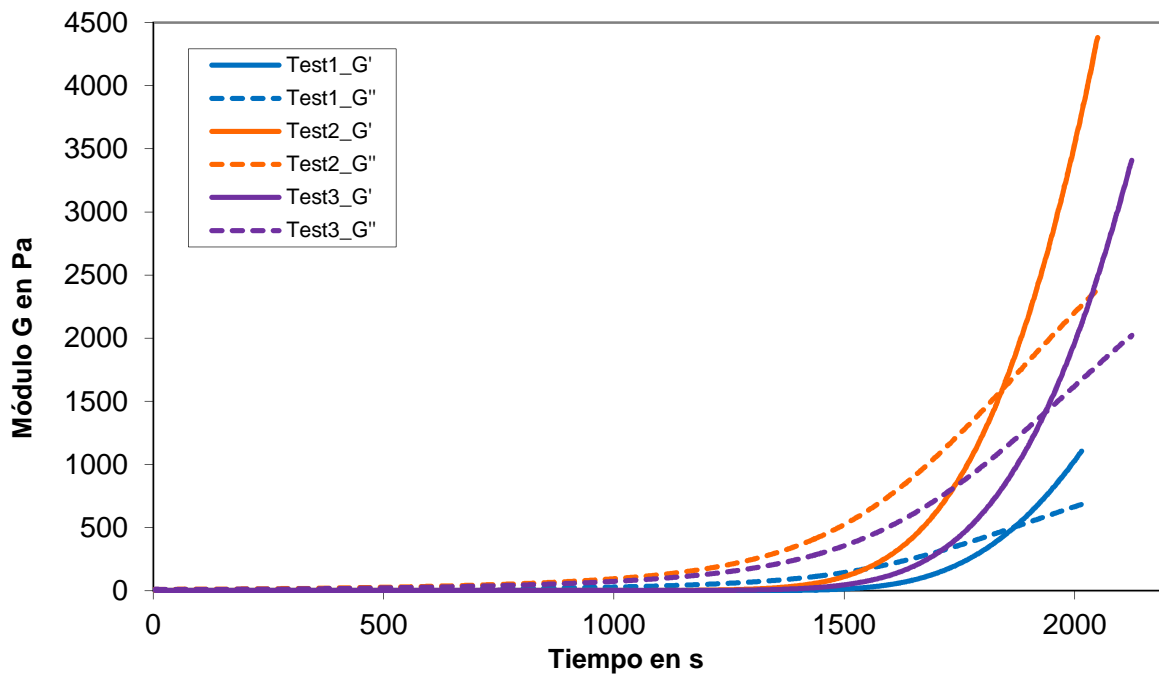
Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y ATH10 a 60°C.



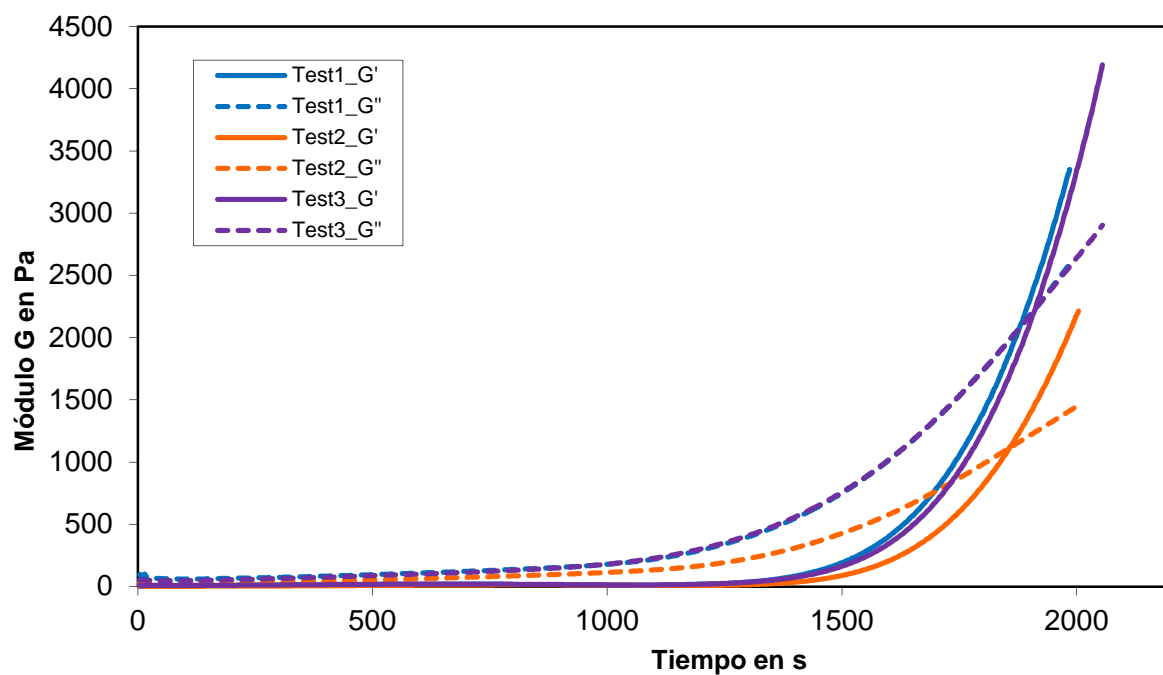
Ensayos de oscilación. Resina, endurecedor y APP.



Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y APP10 a 60°C.

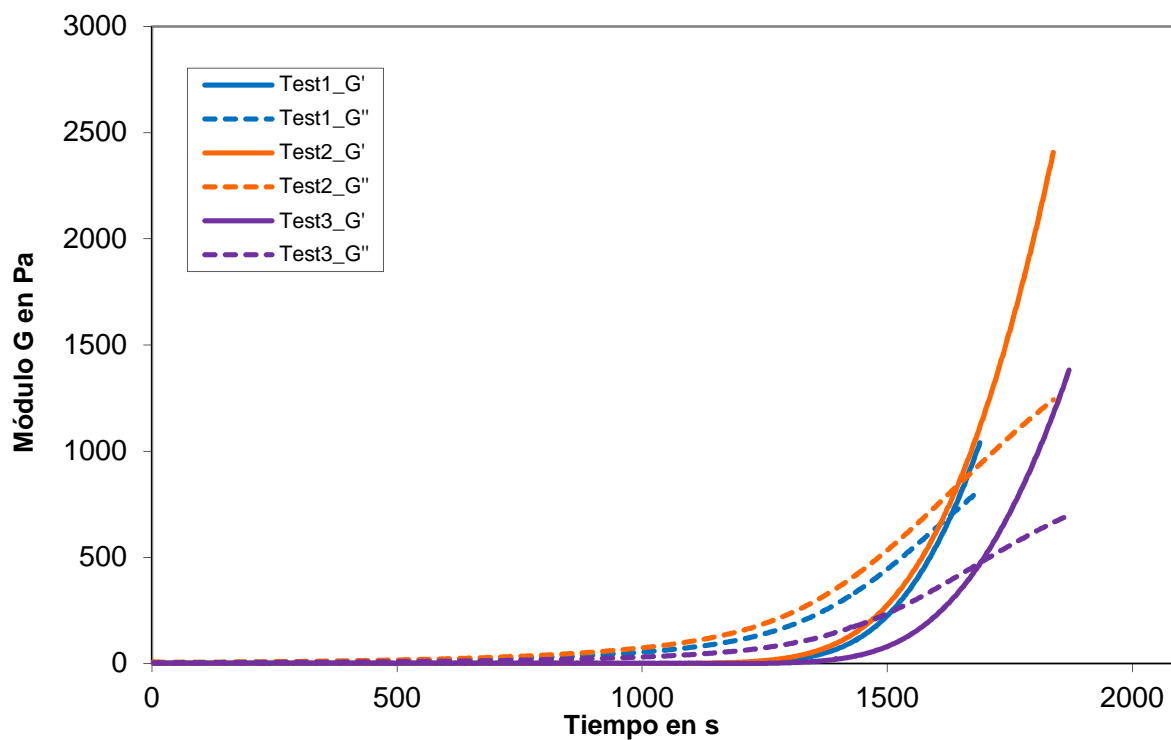


Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y APP30 a 60°C.

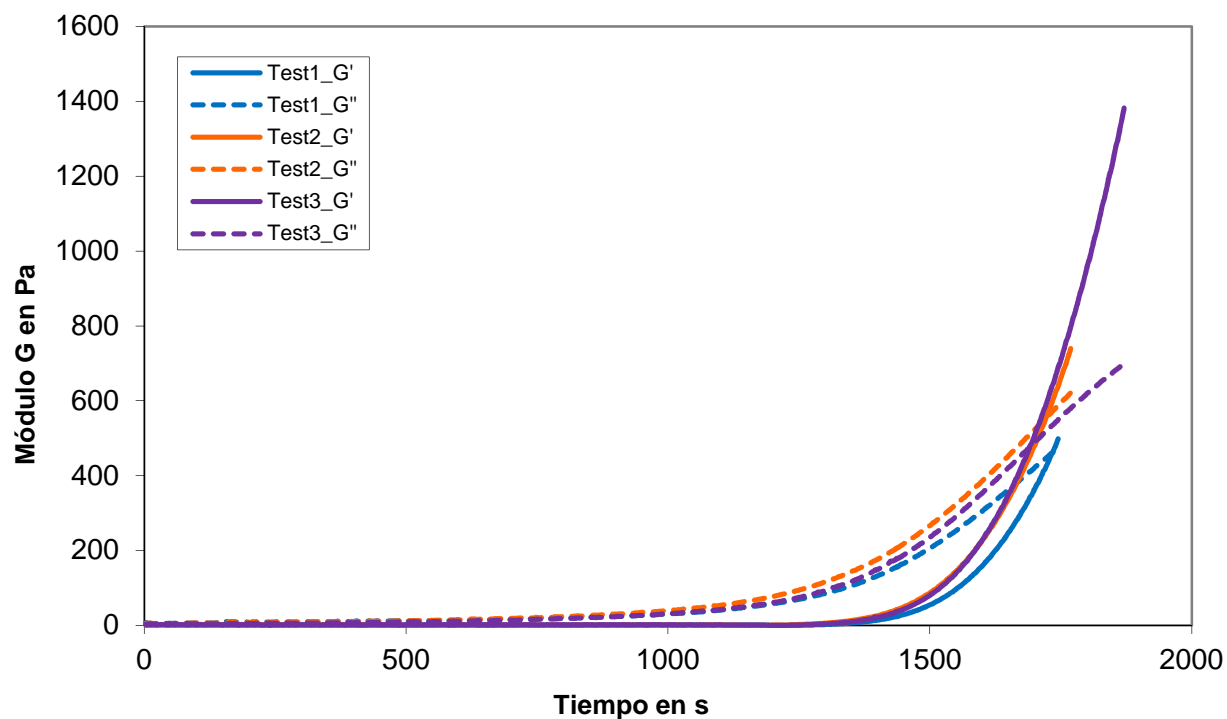


Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y APP50 a 60°C.

Ensayos de oscilación. Tiempo de gelificación. Resina, endurecedor y EG.

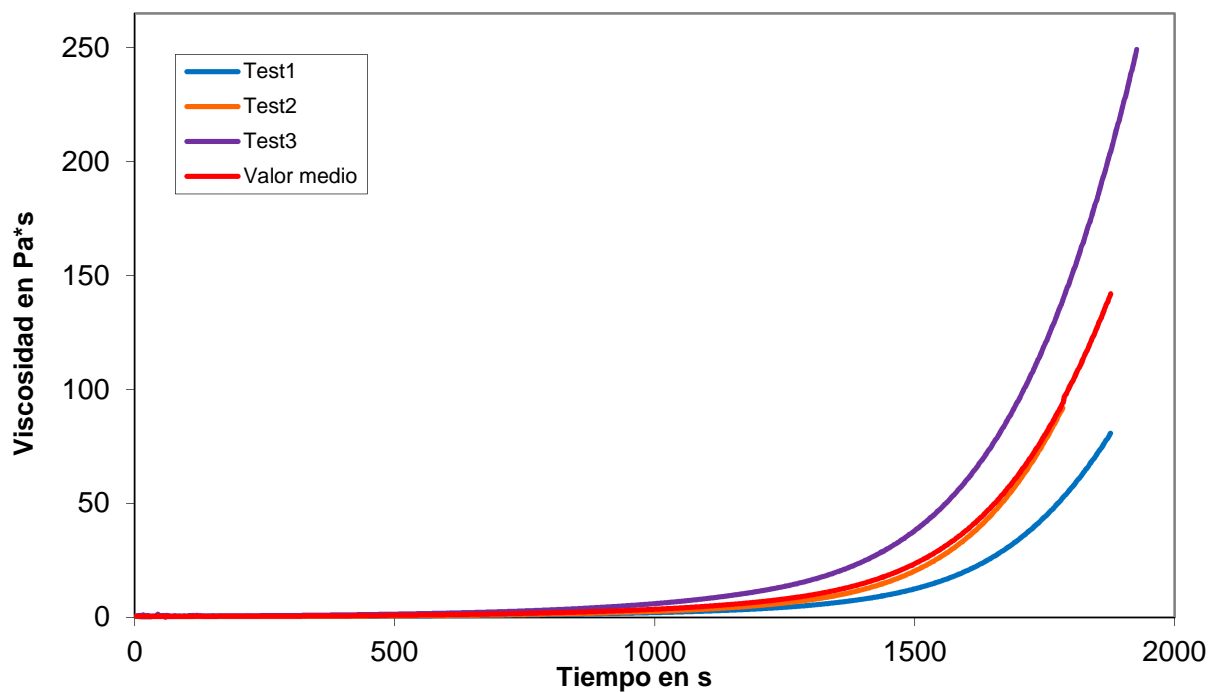


Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y EG10 a 60°C.

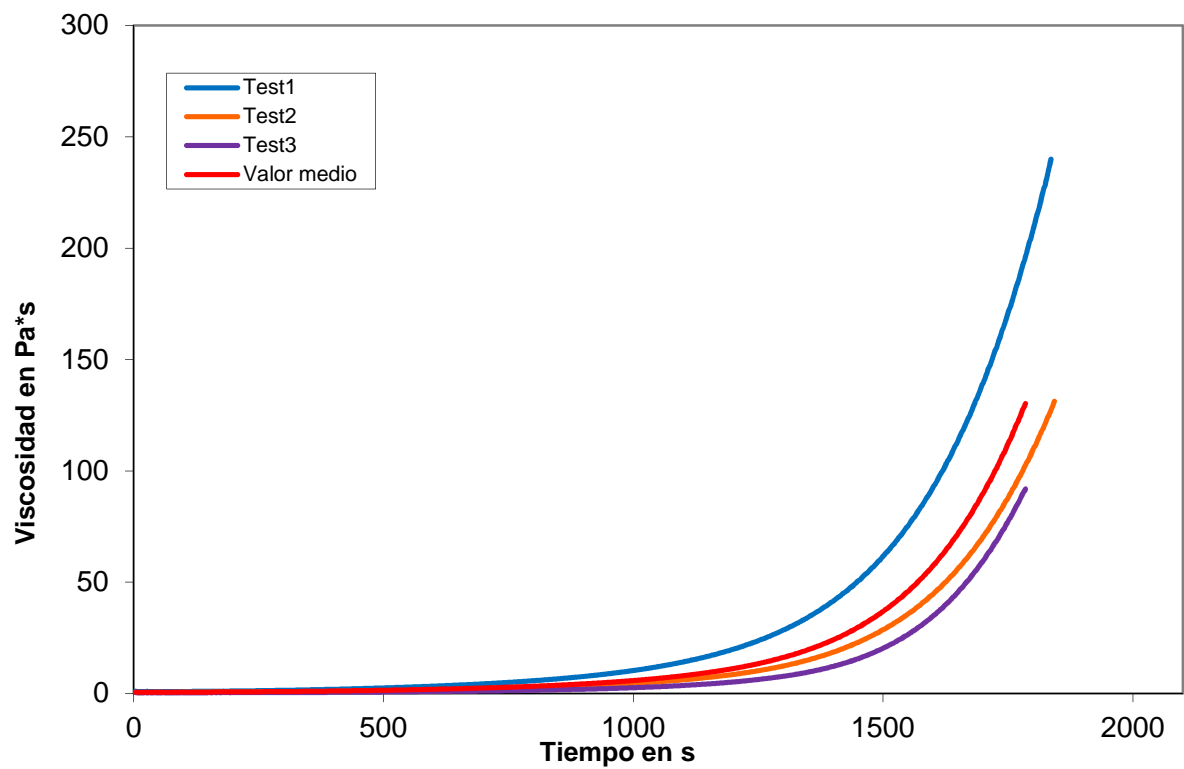


Dependencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' con el tiempo de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y EG20 a 60°C.

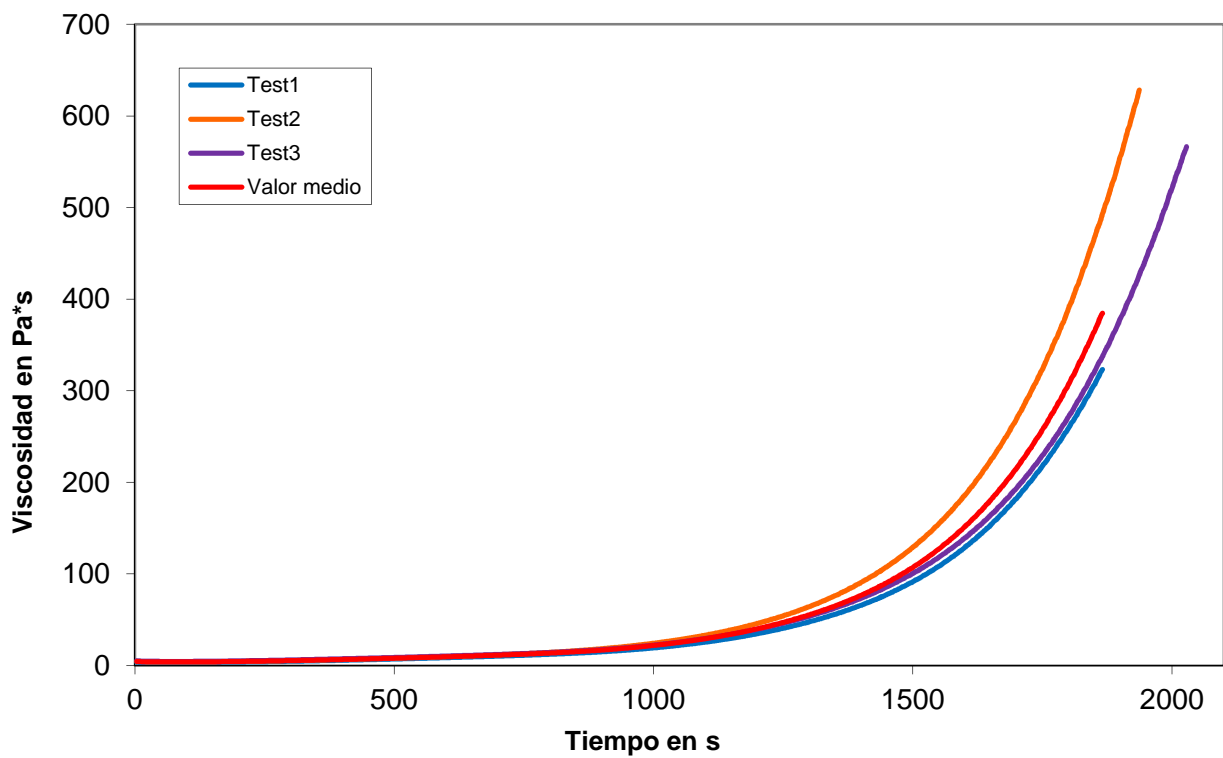
Ensayos de oscilación. Viscosidad. Resina, endurecedor y ATH.



Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y ATH10 durante el proceso de curado a 60°C.

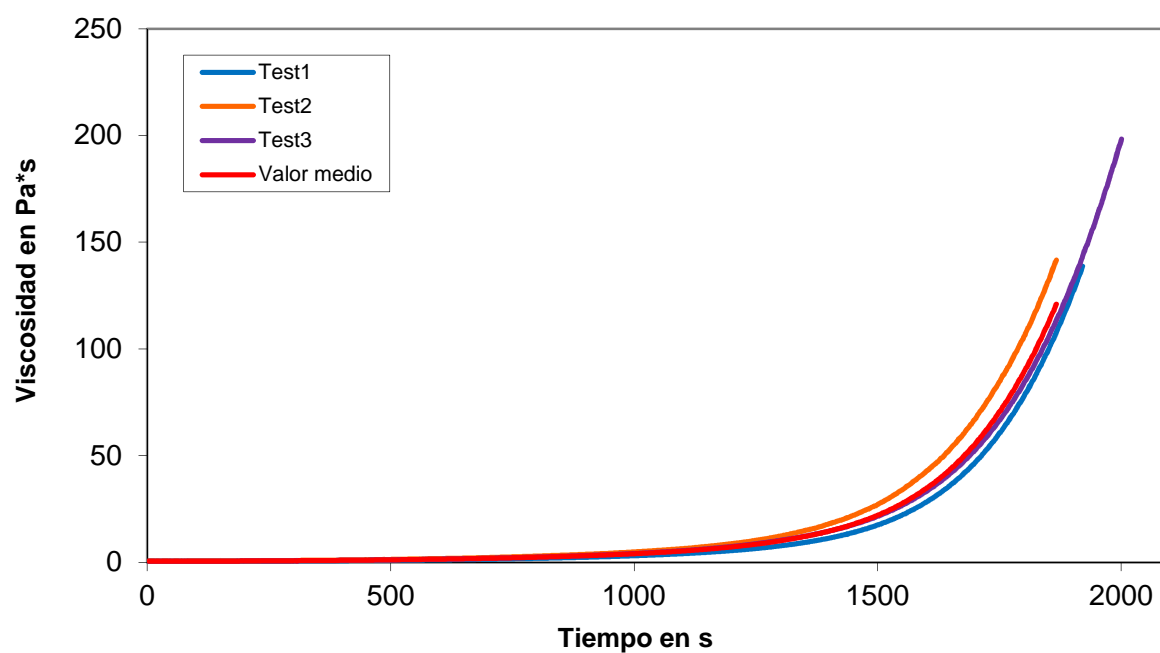


Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y ATH30 durante el proceso de curado a 60°C.

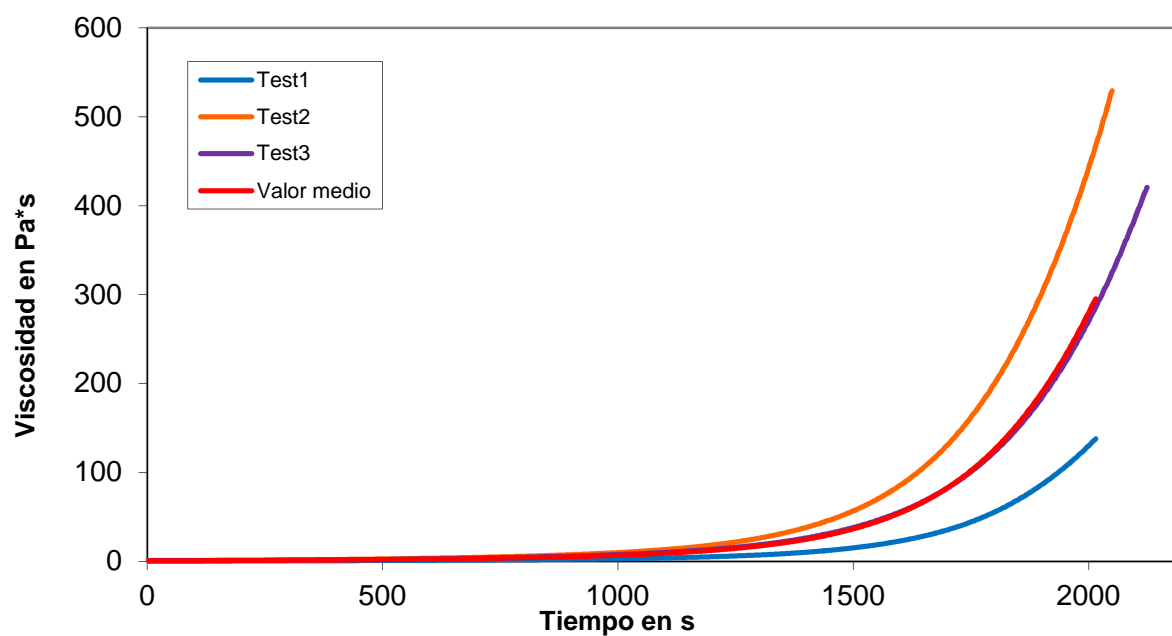


Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y ATH50 durante el proceso de curado a 60°C.

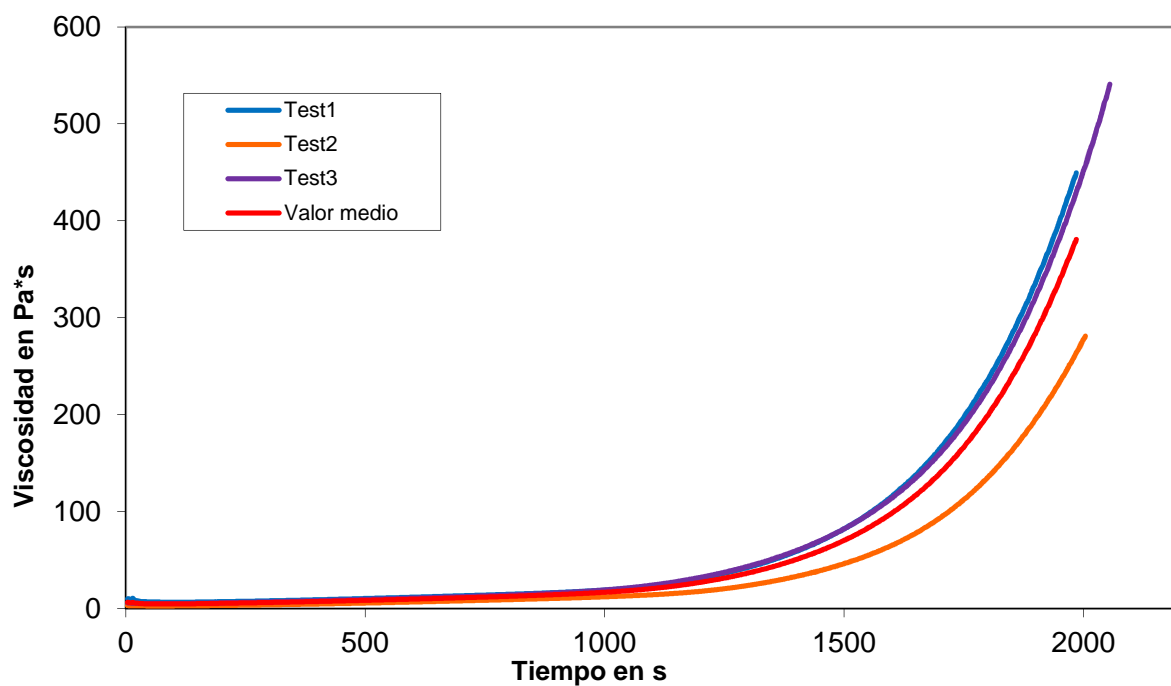
Ensayos de oscilación. Viscosidad. Resina, endurecedor y APP.



Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y APP10 durante el proceso de curado a 60°C.

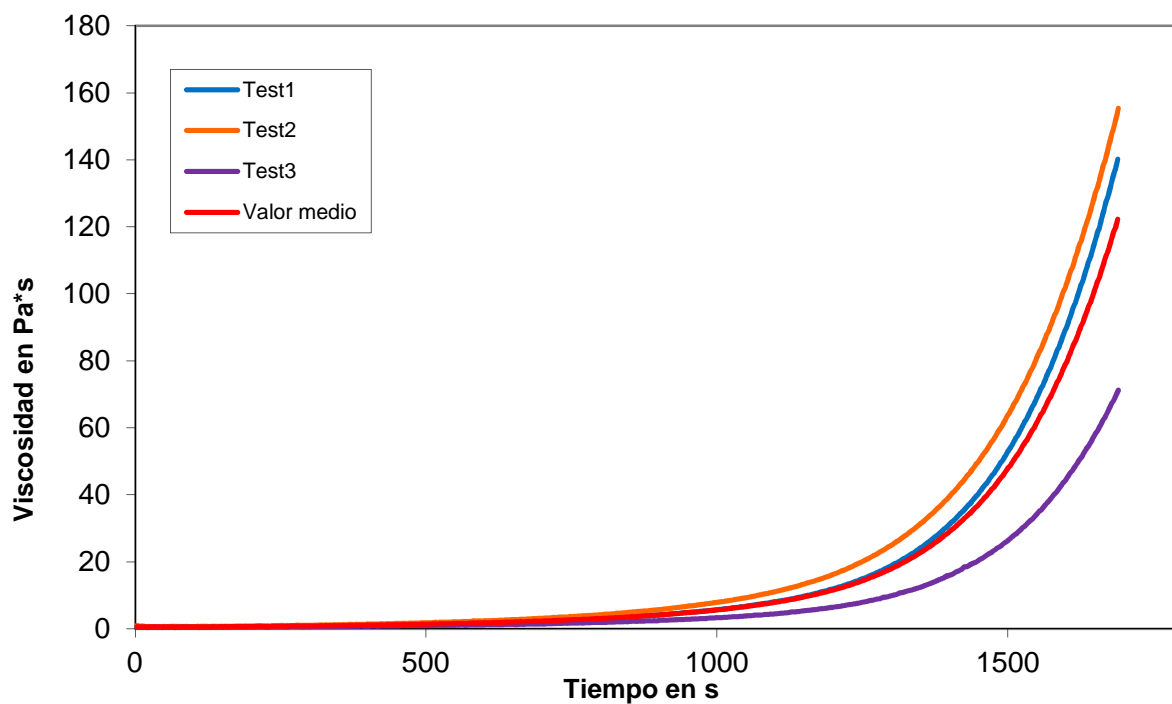


Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y APP30 durante el proceso de curado a 60°C.

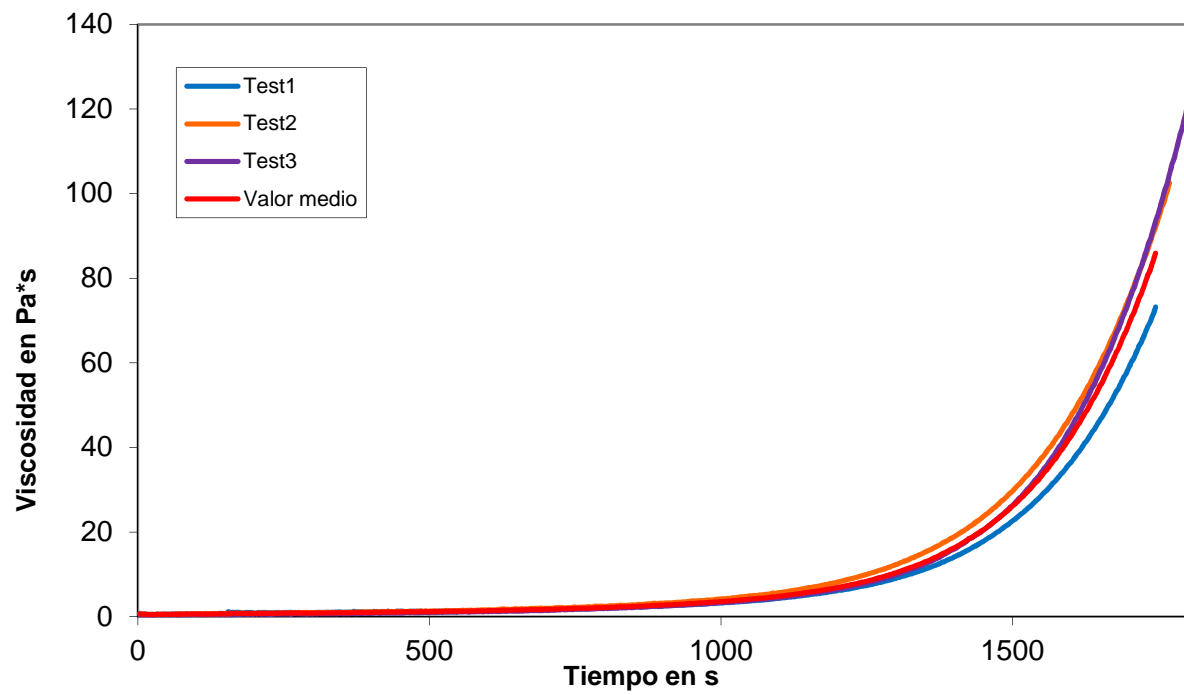


Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y APP50 durante el proceso de curado a 60°C.

Ensayos de oscilación. Viscosidad. Resina, endurecedor y EG.



Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y EG10 durante el proceso de curado a 60°C.



Viscosidad de tres muestras de mezcla de resina, endurecedor y EG20 durante el proceso de curado a 60°C.

B. Imágenes.

B1. Mechanical testing specimens



Mechanical testing specimens: resin and hardener.



Mechanical testing specimens: resin, hardener and ATH.



Mechanical testing specimens: resin, hardener and APP.

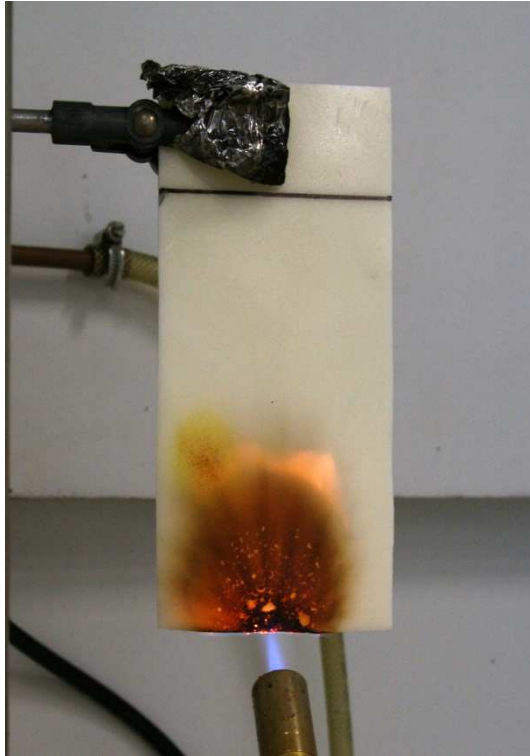


Mechanical testing specimens: resin, hardener and EG.

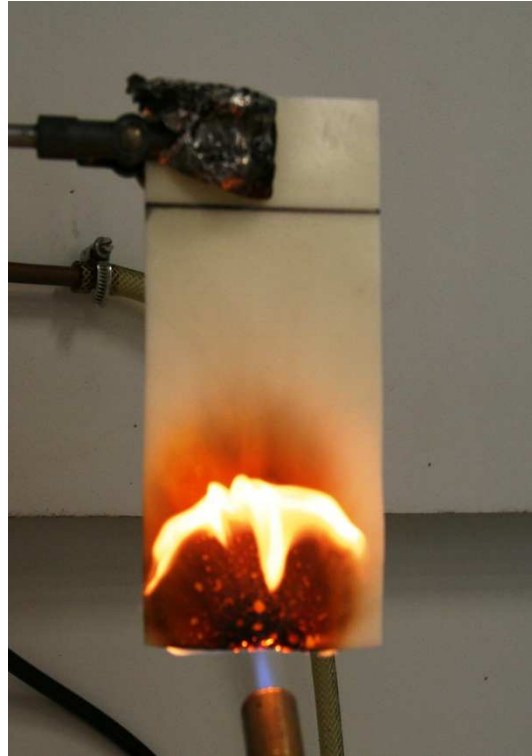
B2. Fire tests. Pictures.

Aluminium hydroxide.

ATH20



Picture B1



Picture B2

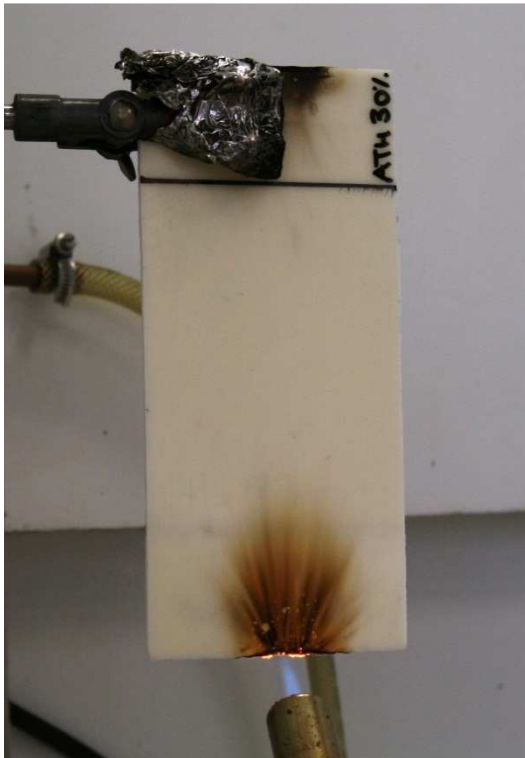


Picture B3



Picture B4

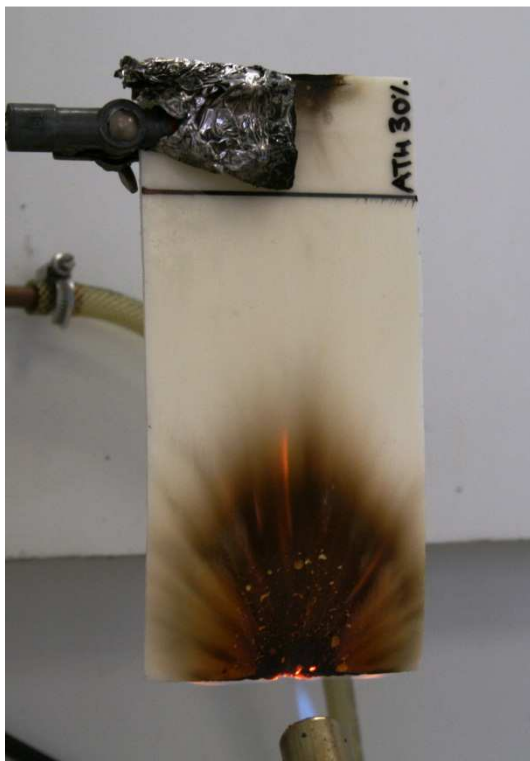
ATH30



Picture C1



Picture C2

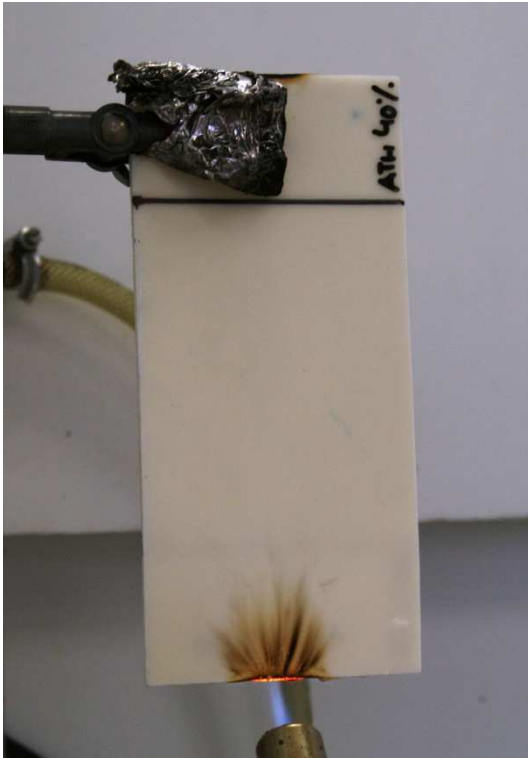


Picture C3



Picture C4

ATH40



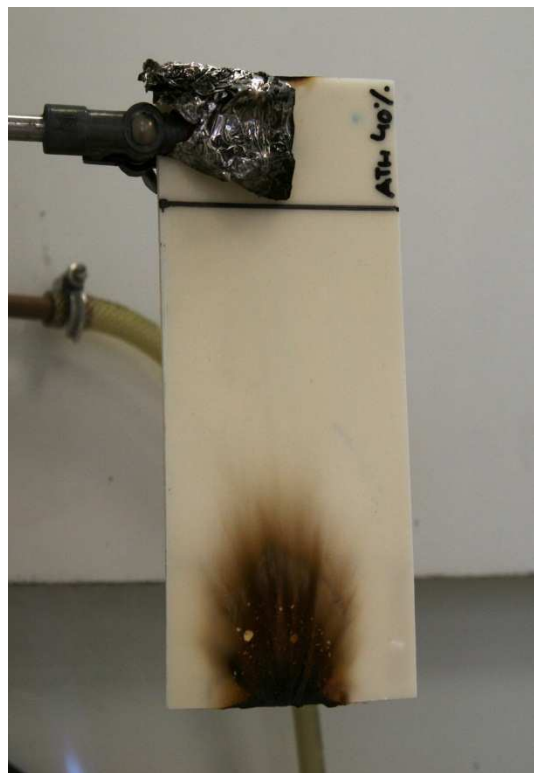
Picture D1



Picture D2

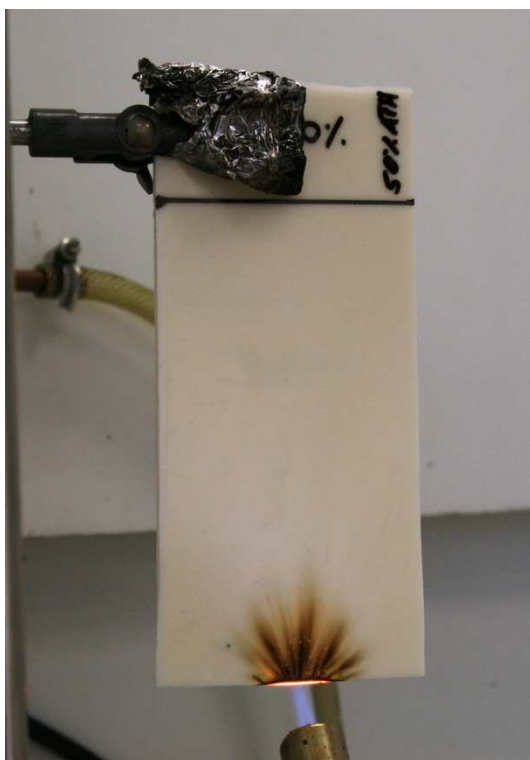


Picture D3

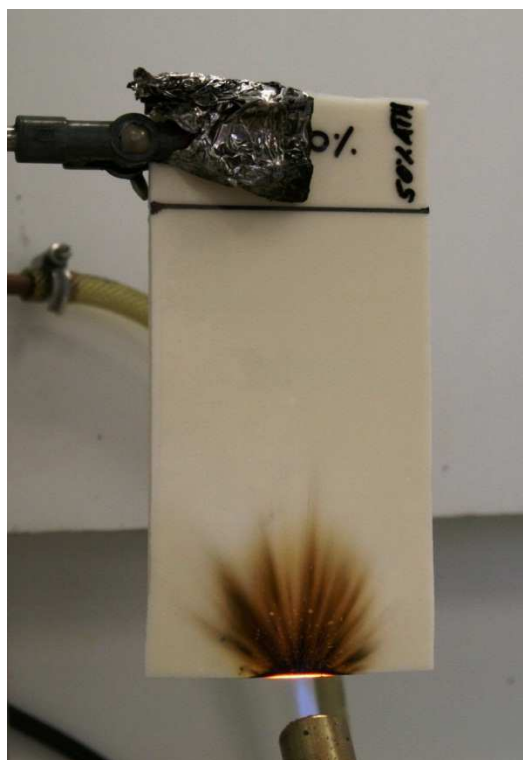


Picture D4

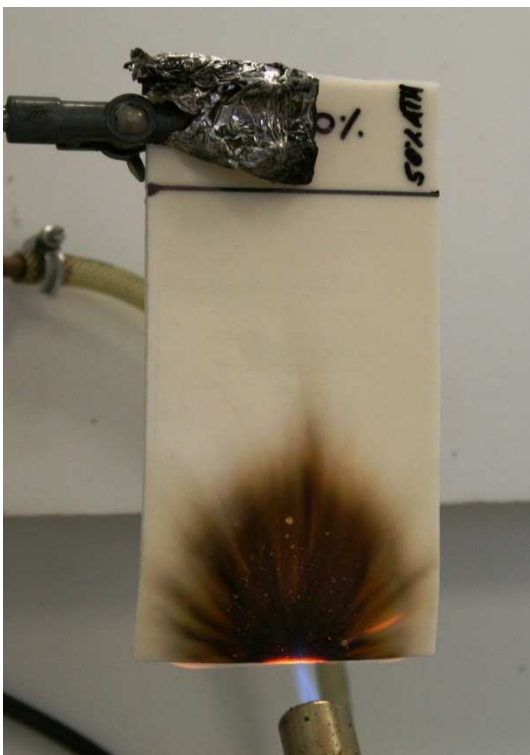
ATH50



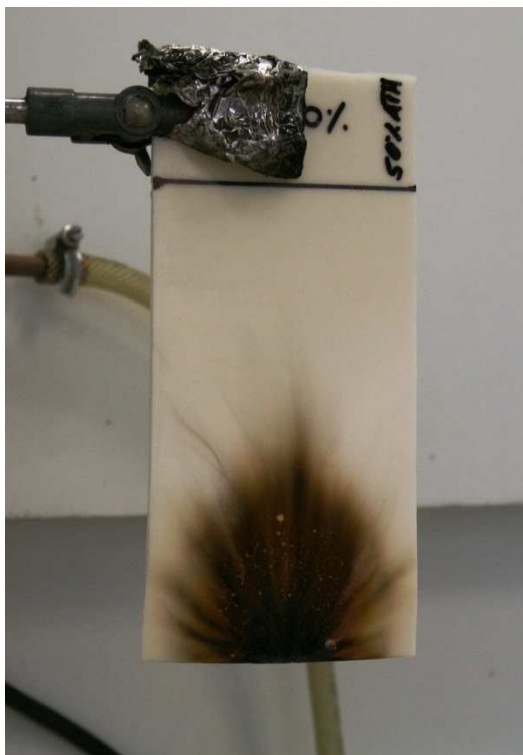
Picture E1



Picture E2



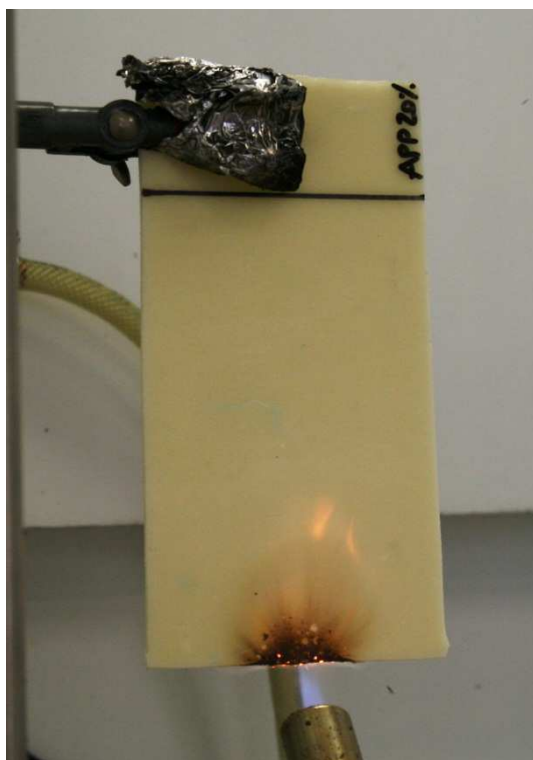
Picture E3



Picture E4

Ammonium polyphosphate

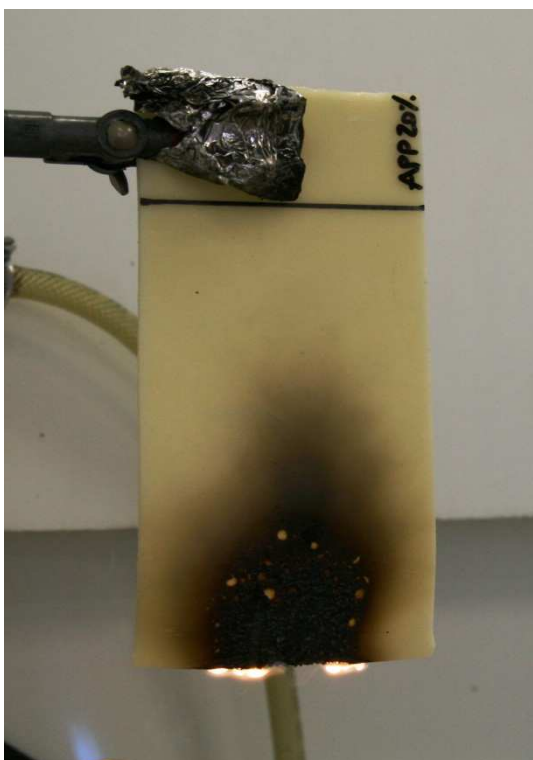
APP20



Picture G1



Picture G2

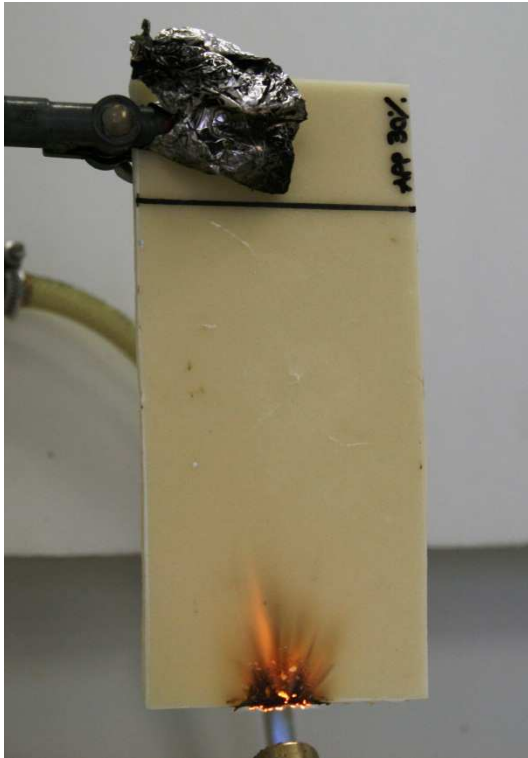


Picture G3



Picture G4

APP30



Picture H1



Picture H2



Picture H3



Picture H4

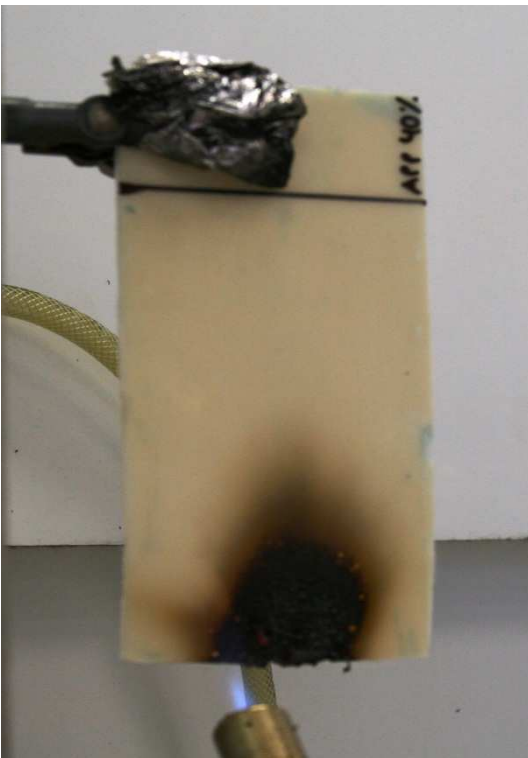
APP40



Picture 2.3.I1



Picture 2.3.I2

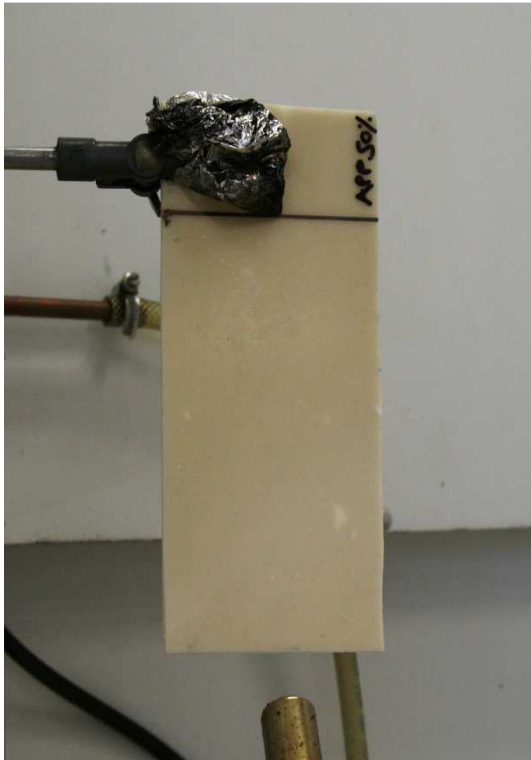


Picture I3



Picture I4

APP50



Picture J1



Picture J2



Picture J3



Picture J4

Expandable graphite

EG10



Picture L1



Picture L2



Picture L3



Picture L4

EG20



Picture M1



Picture M2



Picture M3